

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física Atómica**



**TESIS DOCTORAL**

**Probabilidades de transición en átomos pesados:  
aplicación al talio y al plomo. Razones de ramificación  
y momentos electrónicos de transición en la molécula  
de plata**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Aurelia Alonso Medina**

Director:

**José Campos Gutiérrez**

**Madrid, 2002**

ISBN: 978-84-669-0380-6

© Aurelia Alonso Medina, 1995

*Universidad Complutense de Madrid*  
*Facultad de Ciencias Físicas*  
*Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear*



\* 5 3 0 9 5 4 5 3 7 6 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN  
EN ÁTOMOS PESADOS:  
APLICACIÓN AL TALIO Y AL PLOMO.  
RAZONES DE RAMIFICACIÓN Y  
MOMENTOS ELECTRÓNICOS DE TRANSICIÓN  
EN LA MOLÉCULA DE PLATA**

*Memoria que presenta*  
***Aurelia Alonso Medina***  
*para optar al grado de*  
*Doctora en Ciencias Físicas*

*Director:*  
***Dr. José Campos Gutiérrez***  
*Catedrático de Física Atómica Experimental*

*Madrid, 1994*

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido dirigido por el profesor D. José Campos Gutiérrez, a quien quiero expresar mi agradecimiento.

Quiero recordar a todos los que trabajaban y trabajan en la unidad de Física Atómica y Láseres del C.I.E.M.A.T, donde fue realizado parte de este trabajo.

También quiero agradecer a todos los integrantes del laboratorio de Física Atómica de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense que me han ayudado, especialmente al Doctor D.Francisco Blanco Ramos por sus valiosas sugerencias y su gran paciencia al contestar a todas mis preguntas; gracias Paco.

No quiero olvidarme de mi familia, dado que gracias a su gran comprensión he podido trabajar duro y superar momentos difíciles. Siendo a mis hijos a quien dedico esta Memoria por el poco tiempo que les he dedicado durante estos últimos años.

## INDICE

INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I - PROBABILIDADES DE TRANSICION Y VIDAS MEDIAS EN EL ATOMO DE TALIO NEUTRO.	
I.1 Introduccion.....	5
I.2 Niveles de energía del Tl I. Diagrama de Grotrian.....	9
I.3 Estudio de la pureza en los estados de Rydberg para las distintas series del Talio neutro.....	10
I.4 Conceptos generales sobre probabilidades de transición y vidas medias atómicas.....	13
I.5 Cálculo de probabilidades de transición en átomos.....	15
I.5.1 Acoplamiento LS. Cálculo de la parte angular.....	17
I.5.2 Cálculo de la parte radial.....	19
I.5.2.1 Aproximación de Coulomb.....	20
I.5.2.2 Potencial semiempírico.....	22
I.5.2.3 Correcciones relativistas.....	30
I.5.3 Resultados.....	35
I.5.4 Propiedades de las fuerzas de línea calculadas.....	54
I.6 Vidas medias. Resultados.....	63
I.7 Método y dispositivo experimental.....	79
I.7.1 Dispositivo experimental para las medidas de probabili- dades de transición en el margen (2000-7000) Å.....	83
I.7.1.1 Instrumentación optica.....	83
I.7.1.2 Instrumentación electrónica.....	87
I.7.1.3 Determinación de la eficiencia del sistema...	89
I.7.2 Dispositivo experimental para las medidas de probabili- dades de transición en el margen (7000-10000) Å.....	96
I.7.2.1 Instrumentación óptica.....	100
I.7.2.2 Instrumentación electrónica.....	103
I.7.2.3 Determinación de la eficiencia del sistema..	103
I.7.3 Dispositivo experimental para las medidas de probabili-	



dades de transición en el margen (10000-17000) Å....	109
I.7.3.1 Instrumentación óptica.....	109
I.7.3.2 Instrumentación electrónica.....	114
I.7.3.3 Determinación de la eficiencia del sistema..	119
I.8 Determinación experimental de las probabilidades de transi- ción en Tl I y Ar I.....	123
I.8.1 Razones de ramificación de líneas del Tl I y del Ar I.. .....	126
I.8.2 Probabilidades de transición de líneas infrarrojas del Ar I. Resultados.....	129
I.8.3 Probabilidades de transición de líneas del Tl I. Resultados.....	138
I.9 Temperatura y Densidad de electrones.....	147
I.10 Referencias.....	157

## CAPITULO II - PROBABILIDADES DE TRANSICION EN EL ATOMO DE PLOMO NEUTRO Y EN EL ATOMO DE PLOMO IONIZADO.

II.1 Introducción.....	161
II.2 Niveles de energía del Pb I y del Pb II. Diagramas de Grotrian.....	163
II.3 Cálculo de probabilidades de transición del Pb II. Resultados.....	164
II.4 Cálculo de la integral radial cuadrupolar en la transición $6s^2 6p^2 P_{3/2}^0 \rightarrow 6s^2 6p^2 P_{1/2}^0$ del Pb II.....	175
II.5 Vidas medias calculadas del Pb II. Resultados.....	176
II.6 Métodos y dispositivos experimentales.....	179
II.6.1 Métodos experimentales.....	179
II.6.2 Dispositivos experimentales.....	180
II.6.2.1 Instrumentación.....	182
II.6.2.2 Calibración.....	202
II.7 Intensidades de líneas.....	208
II.8 Temperatura y densidad de electrones del plasma generado por laser.....	214
II.9 Determinación de probabilidades de transición en Pb I y Pb II.....	219
II.10 Referencias.....	228

## CAPITULO III- ESTUDIO DE LA EMISION DE LA MOLECULA DE Ag<sub>2</sub>.

III.1 Introducción.....	231
-------------------------	-----

III.2	Hamiltoniano y base de orden cero.....	233
III.3	Intensidades de líneas espectrales de las moléculas diatómicas.....	239
III.4	Sistema $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$ de la molécula de $Ag_2$ . Descripción de los estados.....	243
III.5	Dispositivo experimental.....	246
III.6	Bandas Moleculares. Medidas de las intensidades relativas de bandas.....	248
III.7	Resultados de la Sintetización.....	253
III.8	Probabilidades de transición en las bandas de emisión en moléculas diatómicas.....	260
III.8.1	Método del r-centroide.....	261
III.8.2	Cálculos de los factores de Franck-Condon y r- centroides.....	262
III.9	Variación del momento electrónico de transición en la molécula de $Ag_2$ .....	273
III.10	Temperatura vibracional.....	274
III.11	Referencias.....	277
CONCLUSIONES.....		279
APENDICES.....		287
Apéndice I.1 Programa "Inumerov.for"		
Apéndice I.2 Programa "Pradial.for"		
Apéndice I.3 Programa "Lnumpcor.for"		
Apéndice I.4 Programa "Lprotra.for"		
Apéndice I.5 Programa "Rel.for"		
Apéndice I.6 Programa "Relpro.for"		

## INTRODUCCION

Los estudios espectroscópicos son de gran interés en numerosos campos técnicos y científicos ya que son útiles para el diagnóstico de las características y condiciones de cualquier sistema físico que emita o absorba luz. Los datos espectroscópicos son necesarios en muchos campos de la ciencia, y así el conocimiento de las longitudes de onda, de las intensidades y de la forma de las líneas espectrales proporcionan información sobre la estructura de átomos y moléculas y de los procesos relacionados con la emisión de radiación en los estudios de física atómica y molecular. En particular la espectroscopía es el principal medio experimental a nuestro alcance para los estudios astrofísicos sobre la composición y abundancias relativas de los elementos en las atmósferas estelares y planetarios, y de cualquier fenómeno que tengan lugar en el exterior de nuestra atmósfera, y para diagnosis en experimentos sobre fusión en estudios de la física de plasmas.

Este trabajo se centra en el estudio espectroscópico de átomos pesados, en concreto de los átomos de Talio (Tl) y de Plomo (Pb), en el doble aspecto experimental y teórico, así como en el estudio espectroscópico del sistema  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  de la molécula de plata ( $Ag_2$ ).

El objetivo fundamental del mismo es la medida de las probabilidades de transición de las líneas atómicas o bandas moleculares presentes en los espectros de emisión, obtenidas siguiendo dos métodos experimentales: a) Recuento de fotones , b) Mediante el estudio espectroscópico de un plasma producido al hacer incidir un haz laser sobre las muestras en estudio(LPP, plasma producido por laser).

Los estados excitados de moléculas homonucleares ligeras ha recibido continua atención, tanto desde el punto de vista teórico como desde el punto de vista experimental, puesto que estas moléculas son un buen medio para comprobar distintas aproximaciones y proporcionan información valiosa en física del medio ambiente, física de la atmósfera, fotofísica molecular y física de láseres. La molécula homonuclear de la Plata ya no es tan ligera, pero al haber sido recientemente objeto de estudios teóricos por varios autores y al no existir unos valores experimentales para las constantes rotacionales del estado  $A(^1\Sigma^+)$ , el objetivo de este trabajo ha sido el poder aportar valores para dichas constantes rotacionales y un valor preciso de la distancia internuclear para dicho estado.

La espectroscopía de plasmas producidos por laser ha adquirido en los últimos años un interés creciente debido a sus posibilidades de diagnosis en experimentos sobre fusión, tales como medidas de temperatura, densidades y velocidades de expansión. Asimismo, los plasmas producidos por laser constituyen uno de las principales fuentes espectroscópicas para átomos altamente ionizados.

La presente Memoria se ha dividido en tres capítulos. El primero se dedica al estudio detallado del átomo de Talio; se calculan las probabilidades de transición que parten de los niveles  $ns\ ^2S_{1/2}$ ,  $np\ ^2P^0_{1/2,3/2}$  y  $nd\ ^2D_{3/2,5/2}$ . Estos cálculos se han realizado considerando la aproximación de Coulomb y también utilizando un potencial radial semiempírico y un potencial de polarización del "core". Como es un elemento de peso atómico alto se han introducido las correcciones relativistas en la ecuación de Schrödinger; se ha tenido en cuenta el tamaño finito del núcleo y se ha considerado la polarización del "core" en el momento dipolar. Para obtener el espectro de emisión de este elemento (Tl) se han utilizado como fuentes espectrales lámparas de cátodo hueco y de descarga en arco, como detectores se han empleado fotomultiplicadores operando en recuentos de fotones individuales y un fotodiodo de InGaAs para la región espectral infrarroja. Finalmente el espectro se ha analizado y se

han comparado las probabilidades de transición calculadas con las obtenidas experimentales.

En el capítulo segundo se ha realizado un estudio detallado tanto del átomo de Plomo neutro como del ionizado. Se han calculado las probabilidades de transición para las series  $ns$   $^2S_{1/2}$ ,  $np$   $^2P^0_{1/2,3/2}$ ,  $nd$   $^2D_{3/2,5/2}$  y  $nf$   $^2F^0_{5/2,7/2}$  del Pb II. Estos cálculos se han realizado considerando la aproximación de Coulomb y utilizando un potencial radial semiempírico al que se le añade un potencial de polarización del "core", introduciendo las correcciones relativistas en la ecuación de Schrödinger, teniendo en cuenta el tamaño finito del núcleo y considerando la polarización del "core" en el momento dipolar, como se ha hecho para los cálculos del Tl I.

Para este elemento (Pb) se ha obtenido el espectro de emisión utilizando como fuentes espectrales una lámpara de cátodo hueco y un plasma de Plomo generado por un laser pulsado de Nd-Yag al incidir sobre distintas muestras: de Plomo al 99.9 % de pureza y varias obtenidas al alear Plomo (99.9 % de pureza) con Estaño (99.94 % de pureza) en diferentes concentraciones con el fin de evitar la absorción y poder medir probabilidades de transición del Pb I. Como detectores se han empleado un fotomultiplicador operando en recuento de fotones individuales y un analizador óptico multicanal con resolución temporal. A partir de los espectros obtenidos se han medido probabilidades de transición para líneas con origen en configuraciones del Pb I y del Pb II. Los valores obtenidos se comparan con los datos encontrados en la Bibliografía.

También se ha estudiado la evolución temporal del plasma, observándose en qué tiempos de expansión van apareciendo y desapareciendo las diferentes especies, y poder elegir las mejores condiciones de trabajo en cada una de las estudiadas. Se han obtenido temperaturas electrónicas de las especies en estudio en las diferentes condiciones, pudiendo asegurar la existencia de E.T.L (Equilibrio Termodinámico Local) en el plasma; también se ha calculado el valor de la densidad de electrones del plasma estudiado en cada caso.

En el tercer capítulo se presenta el estudio del espectro del sistema  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  de la molécula de  $Ag_2$ . Como las bandas de dicho sistema están fuertemente solapadas se ha realizado una sintetización por ordenador de dicho sistema, lo que ha permitido asignar intensidades relativas a las bandas del espectro. Al no existir trabajos previos sobre estos sistemas fue necesario calcular los potenciales de los estados  $A(^1\Sigma_u^+)$  y  $X(^1\Sigma_g^+)$ , obteniéndose unas constantes rotacionales estimadas para el estado  $A(^1\Sigma_u^+)$  así como los factores de Franck-Condon y los r-centroides del sistema en estudio. Estos resultados, junto con las intensidades de las bandas medidas, permite obtener la variación del momento electrónico de transición con el r-centroide. Finalmente se ha obtenido una temperatura para los niveles vibracionales del estado superior, considerando adecuada para estimar la población de estos niveles la distribución de Maxwell-Boltzmann, que es del orden de la temperatura rotacional obtenida al hacer la simulación.

Por último, en los apéndices del final de esta Memoria se presentan los listados de los programas realizados para llevar a cabo este trabajo.

## PROBABILIDADES DE TRANSICION Y VIDAS MEDIAS EN EL ATOMO DE TALIO NEUTRO.

### I.1 INTRODUCCION

Las probabilidades de transición radiativas y las vidas medias de estados excitados del Talio neutro (Tl I) han sido objeto de numerosas medidas a lo largo de los años. N.P.Penkin (ref.I.1) y A.Gallagher (ref.I.2) han medido las probabilidades de transición y fuerzas de oscilador de los niveles resonantes. L.Hunter (ref.I.3) ha medido las probabilidades de transición para las transiciones:

$$6d \ ^2D_{3/2} \rightarrow 7p \ ^2P_{1/2}^0, \ 7p \ ^2P_{1/2}^0 \rightarrow 7s \ ^2S_{1/2}, \ 7p \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 7s \ ^2S_{1/2}$$

$$\text{y } 8p \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow \text{otros}$$

T.Andersen y col (ref.I.4) han medido las vidas medias de los niveles:

$$7s \ ^2S_{1/2}, \ 8s \ ^2S_{1/2}, \ 6d \ ^2D_{3/2,5/2}, \ 7d \ ^2D_{3/2,5/2} \text{ y } 8d \ ^2D_{5/2}$$

Dichos autores con estos valores y las intensidades relativas medidas ha obtenido valores de probabilidades de transición .

Estas medidas, dado que el Talio es un sistema multielectrónico que tiene una configuración simple de valencia ( $6s^2 nl$ ) y al ser un elemento pesado ( $N = 81$ ), por lo que los efectos relativistas y la polarización del "core" son apreciables, han estimulado estudios teóricos utilizando una variedad de modelos simples, todos ellos basados en la aproximación del campo central para un electrón tales como: E.M.Anderson y col (ref.I.5), J.Migdalek (ref.I.6) que tienen en cuenta la interacción espín-orbita, D.V.Neuffer y col (ref.I.7) que además de tener en cuenta la contribución relativista realizaron una corrección de la interconfiguración, C.P.Bhalla (ref.I.8) realiza los cálculos con un modelo Hartree-Fock-Slater

relativistas, y por último J.N.Bardesley y col (ref.I.9) que introducen los efectos de polarización del "core", tanto en el modelo de potencial como en el elemento de matriz.

La comparación entre sí de los resultados calculados, y a su vez la comparación con las medidas realizadas, suministra interesantes conclusiones, como ya se podrá observar a lo largo de este capítulo. Una de ellas concierne a la importancia de tener o no en cuenta los efectos de la interacción de configuraciones, en particular en las series difusas,  $nd^2D_{3/2,5/2} \rightarrow 6p^2P^0_{1/2,3/2}$ . Así C.P.Bhalla sostiene que no es necesario tener en cuenta tales efectos, D.V. Neuffer estima que para obtener resultados más seguros es necesario ir más allá de los modelos simples; en cambio J.N.Bardsley y col, considerando los efectos de polarización que son importantes en la interacción de configuraciones, han obtenido unos resultados que discrepan muy poco de los valores medidos por los autores citados anteriormente.

Se han realizado estudios de la excitación por impacto electrónico del Talio, (refs.I.76, I.77 y I.78), que miden secciones eficaces para distintos niveles de dicho elemento y desde umbrales de alta energía; como para obtener las secciones eficaces absolutas de los datos medidos es necesario normalizarlos con las secciones eficaces calculadas con aproximación de Börn en altas energías, se necesitan funciones de onda para utilizarlas en tales cálculos. Además del interés que presenta el estudio del Talio por lo referido, es un elemento que tiene gran interés como vehículo para la medida de efectos debidos a la no conservación de la paridad, (refs.I.7, I.79 y I.80), y es por lo que D.J.Neuffer y col (ref.I.7) realizaron sus cálculos.

Todas estas circunstancias son las que han motivado este trabajo, en el que se utiliza un modelo simple que introduce junto con los efectos de polarización del "core" tanto en el modelo de potencial como en el elemento de la matriz de transición, efectos relativistas añadiendo tres términos en la ecuación de Schrödinger y considerando el tamaño finito del



núcleo, lo que posibilita obtener unos resultados que están de acuerdo con los medidos por los autores citados.

Las probabilidades de transición absolutas calculadas en este trabajo han permitido la determinación de las vidas medias de los niveles superiores, efectuándose un estudio de su variación con el número cuántico efectivo. Estas vidas medias se han comparado con los valores tanto teóricos como experimentales disponibles en la Bibliografía.

Al comparar los valores calculados en este trabajo con los valores medidos experimentalmente por otros autores, se ha comprobado, que a diferencia con otros átomos más ligeros, las correcciones relativistas en el átomo de Tl I tiene gran importancia sobre todo para transiciones a niveles resonantes, así como el tener en cuenta la polarización del "core", que ya habían incluido en sus cálculos J.N.Bardsley y col.

En la Bibliografía se encuentran numerosos trabajos que miden las vidas medias de los niveles  $7s\ ^2S_{1/2}$  : Cunningham and Link (ref.I.10), Lawrence y col (ref.I.11), Gallagher and Lurio (ref.I.2), Demtröder (ref.I.12), Cunningham and Link (ref.I.13 y 13bis), Norton and Gallager (ref.I.14), Andersen and Sorensen (ref.I.4), Hsiel and Baird (ref.I.15), Lindgard y col (refs.I.16 y I.16bis) y Penkin y col (refs.I.17 y I.17bis); y  $6d\ ^2D_{3/2}$  : Bell and King (ref.I.18), Gough and Series (ref.I.19), Gough and Griffiths (ref.I.19bis), Lawrence y col (ref.I.11), Gallagher and Lurio (ref.I.2), Andersen and Sorensen (ref.I.4), Shimon and Erdevdi (ref.I.20) y Cunningham and Link (ref.I.10). Los valores que ofrecen son practicamente iguales, aún habiendo sido medidos con métodos muy diferentes. Tomando como valor para la vida media de dichos niveles la media ponderada de todas las medidas, se han podido obtener valores de probabilidades de transición para ciertas líneas que parten de dichos niveles y cuyas intensidades relativas han sido medidas en este trabajo.

No existiendo datos experimentales de probabilidades de transición para líneas infrarrojas del Tl I, se han medido probabilidades de transición relativas para 18 líneas, y además

al ser el Argón el gas de descarga de la lámpara de arco utilizada para medir el Tl I, se han medido probabilidades de transición para 68 líneas del Ar I, de las cuales 45 son infrarrojas con longitudes de onda superiores a 10000 Å, por lo que se ha utilizado como detector un fotodiodo de InGaAs y un sistema electrónico de detección en fase muy sencillo, con el que se elimina gran parte del ruido que acompaña a las señales correspondientes a la sección espectral infrarroja, que ha sido diseñado y construido en la unidad de Física Atómica y Láseres del CIEMAT, unidad con la que colabora el Departamento. Los resultados obtenidos son muy estimables como se comprobará al comparar con los valores recogidos de la literatura.

El capítulo se desarrolla en la siguiente forma : Apartado I.2 descripción del átomo de Talio y su diagrama de niveles; en I.3 se hace un estudio de la pureza en los estados de Rydberg para las distintas series del Talio neutro; en I.4 se proporcionan las fórmulas que permiten calcular las probabilidades de transición y las vidas medias; en I.5 obtención de la parte angular y la parte radial de la probabilidad de transición, utilizando la aproximación de Coulomb y un potencial semiempírico, introduciendo la polarización del "core" y las correcciones relativistas, dando los resultados de las probabilidades de transición obtenidas.

El apartado I.6 se dedica a la obtención de las vidas medias junto a los resultados y la representación de la vida media en función del número cuántico efectivo. En el I.7 se describe el sistema experimental utilizado para la obtención del espectro del átomo de Talio y del Argón. En el apartado I.8 se dan los valores de las probabilidades de transición medidas en este trabajo comprobando que estos resultados salen del orden de los recogidos en la Bibliografía.

Se presenta además en el apartado I.9 un valor estimado para la densidad de electrones,  $N_e \approx 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , en el plasma de emisión generado en la lámpara de descarga en arco utilizada en este trabajo; esta densidad no permite asegurar la existencia de equilibrio termodinámico en dicho plasma, pero no obstante se ha

observado que la población de los niveles:

$ns^2S_{1/2}$  ( $n=12-14$ ),  $np^2P_{1/2,3/2}^0$  ( $n=7-9$ ) y  $nd^2D_{3/2,5/2}$  ( $n=9-11$ )

siguen una distribución de Maxwell-Boltzmann, dentro de la precisión experimental, correspondiente a una temperatura de  $T = 2870$  K que es típica de esta clase de lámparas.

Por último en el apartado I.10 se muestran las referencias consultadas en este capítulo.

## I.2 NIVELES DE ENERGIA DEL Tl I. DIAGRAMA DE GROTRIAN

El átomo de Talio, de número atómico 81, tiene en su estado fundamental la configuración:

$$[Xe\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2]6p^2P_{1/2}^0$$

Cuando el átomo está excitado, la energía de los niveles corresponden a diferentes estados del "core".

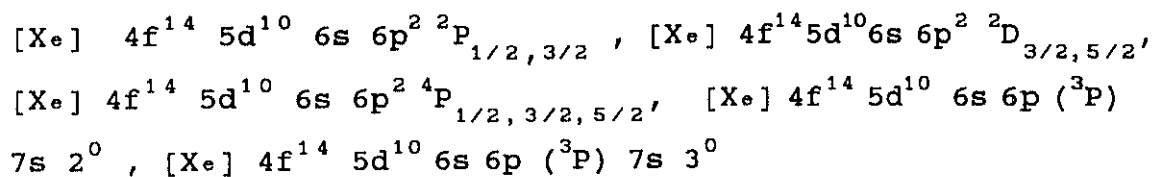
El "core"  $[Xe\ 4f^{14}\ 5d^{10}6s^2(^1S)]$  da lugar a los niveles  $6s^2(^1S)nl$ ; los estados excitados del electrón "p" dan lugar al mismo tipo de términos que los átomos alcalinos. En el esquema de acoplamiento Russell-Saunders los términos excitados son estados dobles de configuración  $6s^2(^1S)nl^2L$ , en los que el momento angular total  $L$  coincide con el momento angular orbital del electrón excitado, dando lugar a niveles:

$$^2S_{1/2}, ^2P_{1/2,3/2}^0, ^2D_{3/2,5/2}, ^2F_{5/2,7/2}$$

Estos niveles son ejemplos muy puros de dicho acoplamiento y están bastante separados en energía entre sí, con excepción del nivel  $6s^2(^1S)10s^2S_{1/2}$  y los niveles de la serie  $6s^2(^1S)nf^2F_{5/2,7/2}$  y de la serie  $6s^2(^1S)nd^2D_{3/2,5/2}$ , próximos al nivel de ionización.

En el caso de estados excitados, las configuraciones que intervienen son  $[Xe\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s\ 6p^2]$  y  $[Xe\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s\ 6p(^3P)]$ . La composición de sus números cuánticos con los del

electrón óptico nos lleva, según de qué "core" se trate, a las configuraciones:



La mayoría de los estados provenientes de estas configuraciones se encuentran por encima del límite de ionización.

Los niveles de energía para estas configuraciones son bien conocidos y se encuentran recogidas en la ref. I.21, valores que se han utilizado en nuestros cálculos.

El diagrama de niveles (diagrama de Grotrian) correspondientes a los estados de estos "cores" puede observarse en la Figura I.1, apreciándose la aproximación de energías entre  $6s^2 ({}^1S)$   $10s {}^2S_{1/2}$  y  $6s 6p^2 {}^4P_{1/2}$ .

### I.3 ESTUDIO DE LA PUREZA EN LOS ESTADOS DE RYDBERG PARA LAS DISTINTAS SERIES DEL TALIO NEUTRO

Un método para averiguar si una serie está o no mezclada, consiste en representar el número cuántico principal efectivo,  $n^*$ , frente al número cuántico principal,  $n$ , para cada uno de sus niveles.

Si se encuentra una dependencia lineal entre  $n$  y  $n^*$ , los niveles son estados de Rydberg puros siendo adecuado el uso de aproximaciones de configuraciones simples, como la aproximación de Coulomb, o de potenciales semiempíricos para el cálculo de magnitudes atómicas. Por el contrario, si entre  $n$  y  $n^*$  no hay una dependencia simple, los estados están perturbados y la descripción de los mismos requiere métodos más complejos.

En la Figura I.2 se ha representado esta dependencia entre  $n$  y  $n^*$  para las series  $ns {}^2S$ ,  $np {}^2P^0$ ,  $nd {}^2D$  y  $nf {}^2F$  del Tl I;



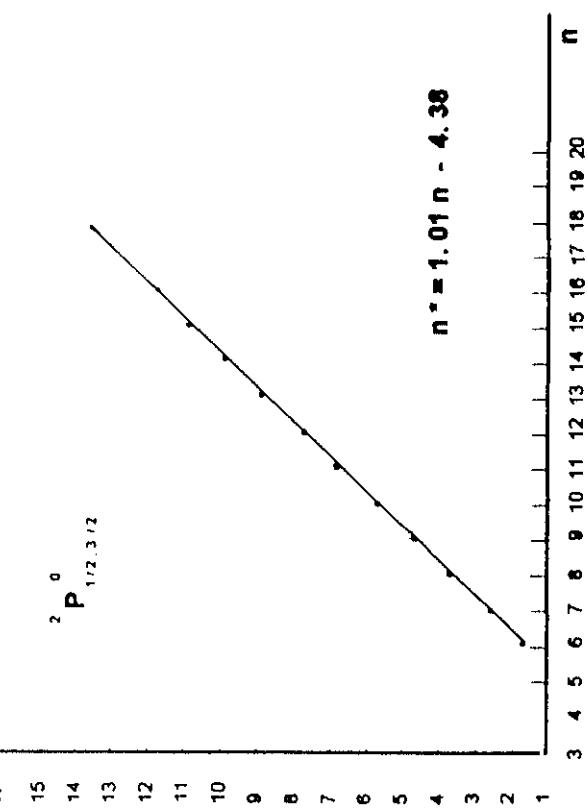
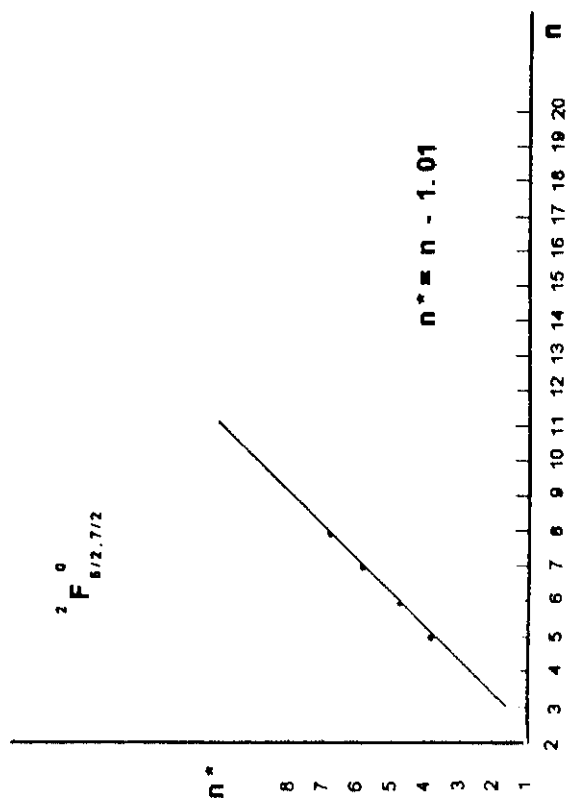
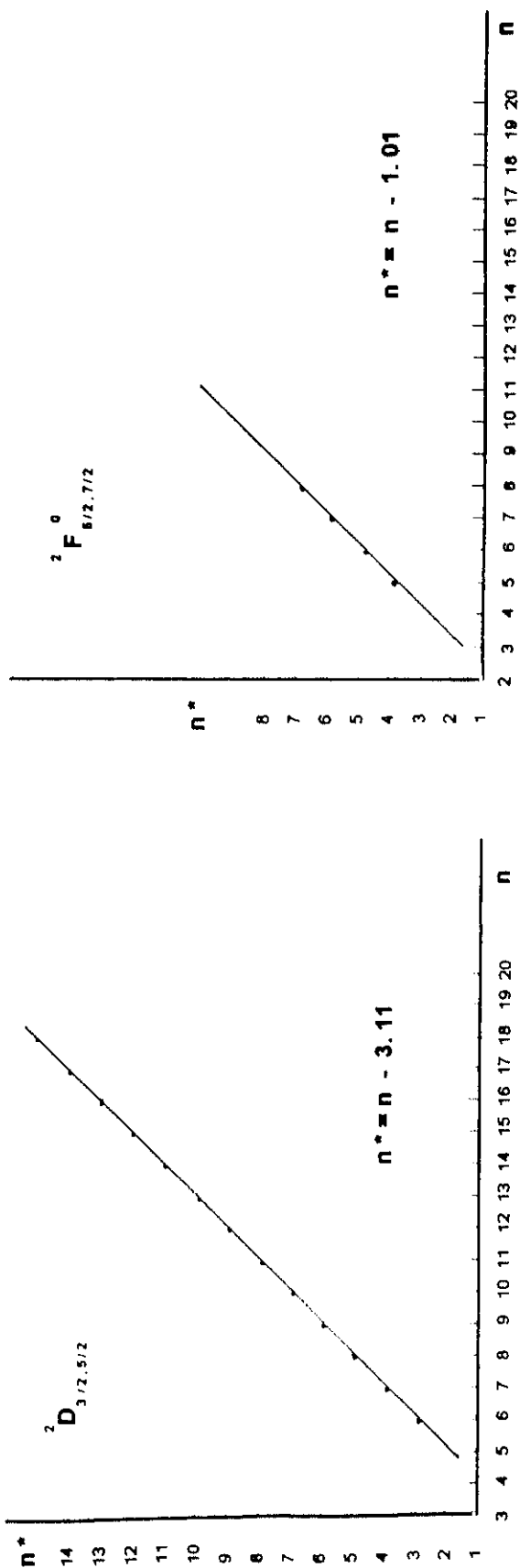
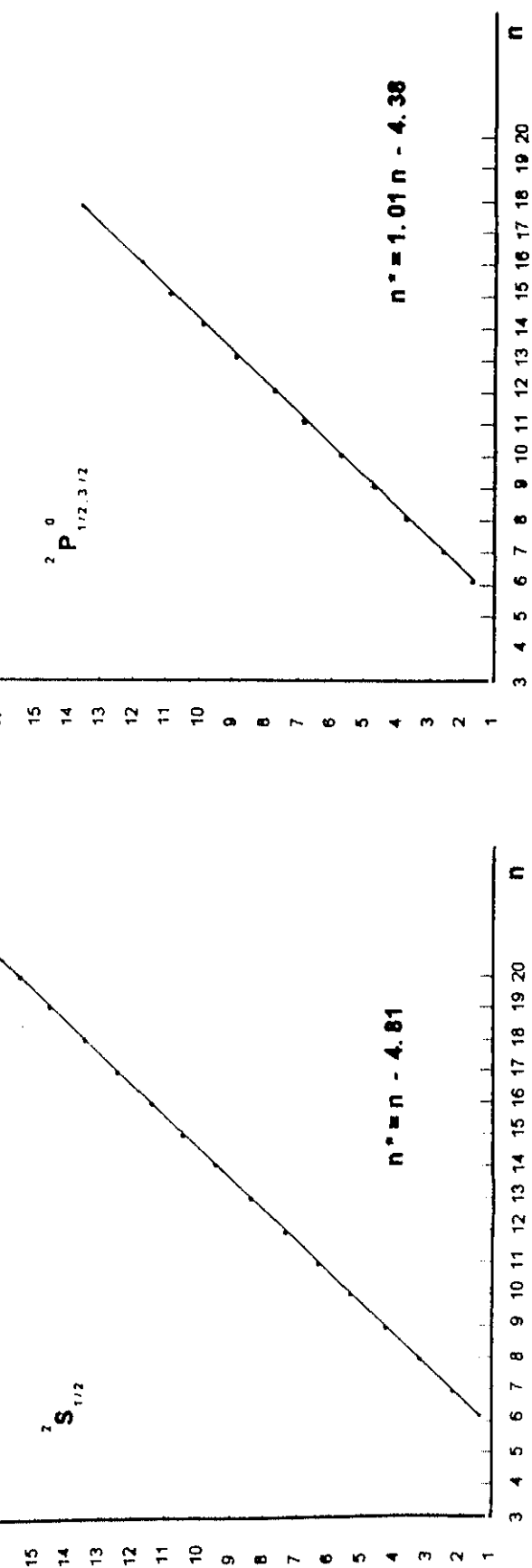


FIGURA I.2 Representación de  $n^*$  frente a  $n$  para las series  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$  y  $nf$  del Tl I

de estas gráficas se concluye que son series de Rydberg puras. Teniendo en cuenta lo anterior en este trabajo se han realizado unos cálculos para dichas series sin tener en cuenta problemas de mezclas de configuraciones, cálculos que a continuación se describen.

Otro método utilizado es el estudio de la dependencia lineal entre el logaritmo de la fuerza de línea y el inverso del número cuántico principal. Este estudio se ha realizado detalladamente en el apartado I.5.4, utilizando como comprobación las fuerzas de línea obtenidas en este trabajo. Se han realizado representaciones logarítmicas de las vidas medias de los niveles frente al número cuántico principal efectivo de cada nivel, que si no están perturbados siguen la ley  $\tau = C(n^*)^m$ , donde m sea próximo a 3 (Gruzdev y Afanaseva, ref.I.22) mostrándose en el apartado I.6 de este capítulo, donde se hace un estudio detallado sobre las vidas medias calculadas en este trabajo para el Tl I.

#### I.4 CONCEPTOS GENERALES SOBRE PROBABILIDADES DE TRANSICION Y VIDAS MEDIAS ATOMICAS

El intercambio de energía entre un átomo y la radiación electromagnética se caracteriza por fenómenos de emisión y absorción de fotones, que corresponden a transiciones radiativas entre los diversos estados atómicos.

La interacción de la radiación con la materia tiene lugar mediante tres procesos básicos: absorción, emisión estimulada y emisión espontánea; siendo a temperatura ambiente, en medios ópticamente delgados y para el espectro visible, la radiación espontánea la que más directamente es observable.

Para la transición entre un nivel superior de energía  $E_i$  y un nivel inferior de energía  $E_j$  con una frecuencia,

$$\nu_{ij} = (E_i - E_j) / h$$

, donde h es la constante de Planck; la probabilidad de transición por unidad de tiempo es independiente de la

polarización del fotón emitido y de la orientación de los niveles e integrando en ángulos y sumando en polarizaciones, para la emisión espontánea, de un fotón de frecuencia  $\nu_{ij}$ , viene dada por (refs. I.23, 24, 25 y 26):

$$A_{ij} = \frac{64}{3} \frac{\pi^4 e^2 \nu_{ij}^3}{h c^3} | \langle \psi_i | \vec{r} | \psi_j \rangle |^2 \quad [I.1]$$

En esta expresión no se ha considerado la posible degeneración de los niveles estudiados. Si los niveles  $i$  y  $j$  se representan por los números cuánticos que definen un estado determinado, tendremos:

$$|\psi_i\rangle = | \alpha_i J_i M_i \rangle \quad \text{con degeneración} \quad g_i = 2 J_i + 1$$

$$|\psi_j\rangle = | \alpha_j J_j M_j \rangle \quad \text{con degeneración} \quad g_j = 2 J_j + 1$$

y como además el elemento de matriz no depende de  $M_i$ , para que la expresión resulte más simétrica se puede sumar en  $M_i$  y dividir por la degeneración  $g_i$ , quedando que:

$$A_{ij} = \frac{64 \pi^4 e^2 \nu_{ij}^3}{3 h c^3} \frac{1}{g_i} \sum_{M_i, M_j} | \langle \alpha_i J_i M_i | \vec{r} | \alpha_j J_j M_j \rangle |^2 \quad [I.2]$$

expresión que nos proporciona la probabilidad de transición en función de la longitud del dipolo y que puede indicarse como:

$$A_{ij} = \frac{64 \pi^4 e^2 \nu_{ij}^3}{3 h c^3} \frac{1}{g_i} S_{ij} \quad [I.3]$$

$$\text{con } S_{ij} = \sum_{M_i, M_j} | \langle \alpha_i J_i M_i | \vec{r} | \alpha_j J_j M_j \rangle |^2 \quad (\text{fuerza de línea})$$

y que con la longitud de onda, en Å, y la fuerza de línea en unidades atómicas ( $a_0^2 e^2$ ) se escribe de la forma:

$$A_{ij} = \frac{2.026 \times 10^{18}}{\lambda^3} \frac{S_{ij}}{g_i} \quad \text{en } s^{-1} \quad [I.4]$$



Si en un instante  $t$ , hay  $N_i(t)$  átomos en el estado excitado  $i$ , la variación de esta población debido a las transiciones espontáneas desde este nivel  $i$  a todos los posibles niveles  $j$  de energía inferior  $E_j$ , viene dada por:

$$\frac{d N_i(t)}{d t} = - N_i(t) \sum_j A_{ij}$$

integrando esta ecuación se tiene

$$N_i(t) = N_i(0) \times \exp \left[ -t \sum_j A_{ij} \right]$$

definiéndose la vida media del estado  $i$  como:

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j A_{ij}} \quad [I.5]$$

## I.5 CALCULO DE PROBABILIDADES DE TRANSICION EN ATOMOS

Según las expresiones [I.3] y [I.4] el cálculo de probabilidades de transición entre niveles se reduce al cálculo de la correspondiente fuerza de línea ( $S_{ij}$ ). Como ya se ha indicado anteriormente, la fuerza de línea en la forma de longitud y utilizando unidades atómicas de Hartree viene dada por:

$$S_{ij} = \sum_{M_i, M_j} |\langle \alpha_i J_i M_i | \vec{r} | \alpha_j J_j M_j \rangle|^2 \quad [I.6]$$

pudiéndose expresar como (ref.I.25 y I.26):

$$S_{ij} = |\langle \alpha_i J_i || r || \alpha_j J_j \rangle|^2 \quad [I.8]$$

Para calcular la fuerza de línea es necesario conocer las funciones de onda de los estados inicial y final. Para encontrar dichas funciones de onda hay varios métodos, la mayor parte de

los cuales se basan en encontrar soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger:

$$H \psi = E \psi \quad \text{donde}$$

$$H = \left\{ \sum_{K=1}^Z \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_K^2 - \frac{Z e^2}{r_K} \right] + \sum_{J>K} \frac{e^2}{r_{JK}} \right\}$$

en la que únicamente se ha considerado la interacción electrostática; el término  $-\frac{Z e^2}{r_K}$  representa la atracción Coulombiana que el núcleo, de carga  $Ze$ , ejerce sobre el electrón K-ésimo, y el término  $\sum_{J>K} \frac{e^2}{r_{JK}}$  representa la repulsión electrostática que el resto de los electrones ejerce sobre el electrón K-ésimo.

La resolución de esta ecuación es muy complicada, por lo que se emplea un modelo atómico aproximado que simplifique el problema, el modelo basado en la aproximación del campo central.

En esta aproximación se supone que cada electrón se mueve independientemente del resto, y lo hace sometido a un potencial central, resultante del efecto de atracción del núcleo y de la repulsión de los otros electrones, con lo que la ecuación de Schrödinger queda de la forma:

$$H_0 \psi = \sum_{K=1}^Z \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_K^2 + V(r_K) \right] \psi = E \psi$$

la cual puede descomponerse en  $Z$  ecuaciones monoeléctricas

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_K^2 + V(r_K) \right] \phi_{n1} = \epsilon_{n1} \phi_{n1}$$

, cuya resolución nos permitirá conocer la función de onda atómica  $\psi$  que vendrá dada por el determinante de Slater de las  $Z$  funciones de onda monoeléctricas  $\phi_{n1}$ .

La energía de los electrones, en la aproximación del campo

central, depende de los números cuánticos  $n$  y  $l$ . La especificación de estos números cuánticos para todos los electrones del átomo define una configuración.

Por otra parte, las funciones de onda monoeléctricas  $\phi_{nl}$  son factorizables en una parte radial y otra angular, y por tanto se puede escribir:

$$\phi_{nl}(r, \theta, \varphi) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

donde  $P_{nl}(r)$  es solución de la ecuación radial:

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) P_{nl}(r) = \frac{2m}{\hbar^2} \epsilon_{nl} P_{nl}(r)$$

; los armónicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  son soluciones de la ecuación angular:

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

La descomposición de la ecuación de Schrödinger monoeléctrica en las ecuaciones radial y angular ha sido posible por considerar al campo central. Sin embargo un estudio más exacto del problema, llevaría a sumar una serie de términos correctivos en el hamiltoniano, que incluyan interacción electrostática residual, spin-órbita, etc.

Al incluir el espín del electrón los orbitales se escriben como:

$$\phi_{nlms}(r, \theta, \varphi) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi) X_s(\sigma)$$

La importancia relativa entre los distintos términos correctivos determinaría el esquema de acoplamiento adecuado para la descripción del átomo.

### I.5.1 Acoplamiento LS. Cálculo de la parte angular

La expresión [I.7] se puede escribir en acoplamiento LS como:

$$\begin{aligned}
\langle \alpha L S J | | r | | \alpha' L' S' J' \rangle &= \delta_{SS'} (-1)^{L+S+J'+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{matrix} \right\} \\
&\times \delta_{L_c L_c'} (-1)^{L_c+1+L'+1} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \left\{ \begin{matrix} 1 & L_c & L \\ L' & 1 & 1' \end{matrix} \right\} \times (-1)^{(3L+1'+1)/2} \\
&\sqrt{l_{\max}} \langle \alpha l | r | \alpha' l' \rangle
\end{aligned} \tag{I.8}$$

Expresión de la que se pueden deducir las reglas de selección válidas para el acoplamiento LS, y así estarán prohibidas las transiciones que anulen este elemento de matriz, y por tanto las transiciones permitidas deben cumplir:  $\Delta S = 0$  y  $\Delta L_c = 0$ . De las relaciones triangulares, que deben satisfacer los símbolos 6j para no ser nulos, se deduce que:  $\Delta L = 0, \pm 1$ , excepto  $L = L' = 0$ , y  $\Delta J = 0, \pm 1$ , excepto  $J = J' = 0$ .

De la expresión [I.8] se obtiene para la fuerza de línea en acoplamiento LS:

$$\begin{aligned}
S_{ij} &= (2J+1)(2J'+1)(2L+1)(2L'+1) \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{matrix} \right\}^2 \\
&\cdot \left\{ \begin{matrix} 1 & L_c & L \\ L' & 1 & 1' \end{matrix} \right\}^2 \times l_{\max} \left| \int P_{n_l}(r) r P_{n',1}(r) dr \right|^2
\end{aligned} \tag{I.9}$$

donde  $P_{n_l}(r)$  y  $P_{n',1}(r)$  son las funciones de onda radiales inicial y final, respectivamente, del electrón óptico, siendo los dos últimos factores de esta expresión, la parte radial de la probabilidad de transición.

Por tanto, la probabilidad de transición, en  $s^{-1}$ , entre el estado  $|i\rangle$  y el estado  $|j\rangle$  viene dada por:

$$\begin{aligned}
A_{ij} &= \frac{2.026 \times 10^{18}}{\lambda^3 (2J+1)} (2J+1)(2J'+1)(2L+1)(2L'+1) \cdot \\
&\cdot \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{matrix} \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} 1 & L_c & L \\ L' & 1 & 1' \end{matrix} \right\}^2 \times l_{\max} \left| \int P_{n_l}(r) r P_{n',1}(r) dr \right|^2
\end{aligned} \tag{I.10}$$

estando  $\lambda$  expresada en Å.

A partir de la expresión [I.9] la deducción de la regla de

Suma para fuerza de línea es inmediata: sumando en  $J'$  y teniendo en cuenta la regla de suma de los símbolos  $6j$  de Wigner, (ref. I.27 y I.28) se obtiene:

$$\sum_{J'} \left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ J' & e & f \end{matrix} \right\}^2 (2J' + 1) = \frac{1}{2a + 1}$$

y queda

$$\sum_{J'} S_{JJ'} = (2J + 1) \frac{1}{(2L + 1)} (2L + 1) \cdot (2L' + 1) \left\{ \begin{matrix} L & 1 & L \\ 1 & L' & 1' \end{matrix} \right\}^2 \times \\ \times l_{\max} \left| \int P_{n1}(r) r P_{n',1'}(r) dr \right|^2$$

y sumando en  $L'$  se obtiene finalmente:

$$\sum_{J', L'} S_{JJ'} = \frac{2J + 1}{2L + 1} \times l_{\max} \left| \int_0^\infty P_{n1}(r) r P_{n',1'}(r) dr \right|^2 \quad [I.11]$$

Regla que utilizaremos mas adelante para poder obtener valores experimentales de probabilidades de transición.

### I.5.2 Cálculo de la parte radial

Como se ha mostrado en el apartado anterior, la parte radial de la probabilidad de transición en el modelo de partículas independientes que se está considerando, viene dada por:

$$P_{11'}^2(\text{Parte radial}) = l_{\max} \left| \int_0^\infty P_{n1}(r) r P_{n',1'}(r) dr \right|^2 \quad [I.12]$$

El cálculo se reduce a obtener la parte radial de las funciones de onda monoeléctricas de los orbitales que intervienen en la transición. En la aproximación del campo central se supone que cada electrón se mueve en el campo central producido por el núcleo atómico y por otro potencial medio que representa el efecto de los demás electrones sobre él, y así el Hamiltoniano de un átomo (en unidades atómicas) vendría dado por:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right]$$

, donde  $V(r_i)$  es la energía potencial del electrón  $i$  en el campo producido por el núcleo y los demás electrones.

Las funciones de onda serán las soluciones de la ecuación de Schrödinger

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V(r) \right) P_{nl}(r) = E_{nl} P_{nl} \quad [I.13]$$

, tomando como  $E_{nl}$  el valor experimental de la energía de ligadura del electrón  $nl$ .

Para la determinación de la parte radial de las funciones de onda monoeléctricas se han utilizado dos métodos: la aproximación de Coulomb y la resolución numérica de [I.13], considerando para  $V(r)$  un potencial local paramétrico.

#### I.5.2.1 Aproximación de Coulomb

Este método, que fue formulado por Bates y Damgaard (ref.I.29), supone que la contribución principal a la integral radial proviene de los valores de las funciones de onda para valores grandes de  $r$ , con lo que se puede despreciar la desviación del potencial atómico de su forma asintótica coulombiana ( $\propto \frac{1}{r}$ ).

La aproximación de Coulomb consiste en calcular la parte radial con las funciones de onda  $P_{nl}(r)$ , que son solución de la ecuación de Schrödinger:

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} - 2 \frac{Z-N+1}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \epsilon \right) P_{nl}(r) = 0$$

, que escrita en unidades atómicas, se transforma en la ecuación aproximada:

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2C}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{C^2}{(n^*)^2} \right) P_{nl}(r) = 0 \quad [I.14]$$

donde:

$C$  representa el exceso de carga sobre el núcleo cuando se ha

arrancado el electrón óptico, (C vale 1 para el átomo neutro, 2 para el átomo una vez ionizado, etc...)

$n^*$  es el número cuántico principal efectivo cuyo valor viene dado por:

$$n^* = \frac{C}{\sqrt{\epsilon}}$$

siendo  $\epsilon$  la energía ( en Rydbergs) necesaria para arrancar el electrón óptico, es decir, la diferencia entre la energía de ionización y una energía  $E$  que se elige según uno de los dos criterios siguientes

a) Energía experimental del nivel atómico

b) Energía media ponderada de los niveles de la configuración con el mismo ión padre, es decir

$$E = \frac{\sum_k E_k (2J_k + 1)}{\sum_k (2J_k + 1)}$$

Para  $r \rightarrow \infty$  la parte radial de la función de ondas se comportará como  $\exp(-\sqrt{-2\epsilon})$ . Al no ser  $\epsilon$  un autovalor de la ecuación, tampoco  $P_{nl}(r)$  es una autofunción. Tiene buen comportamiento en el límite  $r \rightarrow \infty$  pero no se anula para  $r \rightarrow 0$ . Además el potencial usado no es nada realista en la zona de radios del orden del radio medio o del tamaño del ión. En dichas zonas la carga efectiva que ve el electrón será necesariamente mayor que  $Z-N+1$ .

Sorprendentemente, a pesar de su simplicidad y de su mala descripción del orbital en las cercanías del núcleo, este método es capaz de dar buenos resultados en el cálculo de la integral radial, proporcionando valores para las probabilidades de transición cuya diferencia con las experimentales está dentro del 10% para las transiciones altas; en cambio para transiciones bajas ya los resultados no son tan buenos como cabe esperar pues ya no solo intervienen orbitales muy alejados del "core", y además hay cancelación integral. Todo esto se puede comprobar en el apartado I.5.3 donde aparecen los resultados obtenidos utilizando este método para el Tl I , en estudio, comparados

con los experimentales recogidos en la literatura.

En general este modelo puede ofrecer mejores resultados que el de Hartree-Fock simple puesto que es semiempírico, pero cuando el valor de la parte radial de la probabilidad de transición sea muy pequeño, debido a cancelaciones en la misma, es importante el comportamiento del orbital para cualquier valor de  $r$ . En este caso al no poder desprestigiar la contribución a la integral de la zona cercana al núcleo, el error en el cálculo en la aproximación de Coulomb será mucho mayor.

Se ha utilizado un programa en Fortran IV llamado "faprotran.for", cuyo listado se encuentra recogido en la ref.I.30 para realizar los cálculos de la parte radial de la probabilidad de transición y de las probabilidades de transición y vidas medias en el átomo de Talio neutro, cuyos valores aparecen en el apartado I.5.3 de este capítulo como ya se ha dicho anteriormente.

#### I.5.2.2 Potencial semiempírico

Los dos métodos básicos, Hartree-Fock simple y Coulomb, para el cálculo de la parte radial, tienen cada uno sus respectivos problemas, lo que sugiere que un modelo que corrigiese en lo posible los defectos de cada uno podría dar buenos resultados. El modelo escogido en este trabajo se basa en la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger considerando para  $V(r)$  un potencial semiempírico.

Se ha utilizado el potencial propuesto por Green, Sellin y Zachor (ref.I.31):

$$V(r) = \frac{1}{r} \left[ 1 + \frac{Z-1}{H(\exp(r/d)-1)+1} \right] \quad [I.15]$$

es decir

$$V(r) = \frac{1}{r} Z_e, \text{ donde } Z_e = \left[ 1 + \frac{Z-1}{H(\exp(r/d)-1)+1} \right]$$

es la  $Z$ -efectiva.



Este potencial depende de dos parámetros:  $d$  y  $H$ . Para  $d$  se ha tomado el valor 0.690 propuesto por estos autores en el caso del átomo de Talio. El parámetro  $H$  se ajustó de modo que los autovalores de la energía obtenidas al resolver la correspondiente ecuación radial coincidiesen con las energías experimentales dadas por Moore (ref.I.21).

La ecuación radial que hay que resolver es:

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V(r) - E \right) P_{nl}(r) = 0 \quad [I.16]$$

es decir

$$P''_{nl}(r) = 2 \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Ze}{r} - E \right] P_{nl}(r) \quad [I.17]$$

$$P''(r) = f(r) P(r) \quad [I.18]$$

$$\text{donde} \quad f(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Ze}{r} - 2E$$

Para integrar [I.17] se ha utilizado el método de Numerov logarítmico que ya utilizó C.Froese (ref.I.32) en 1969 con muy buenos resultados, pues tiene grandes ventajas, una de ellas es que solo se necesitan unos 220 puntos para obtener las funciones de onda y permite trabajar con ordenadores personales, utilizando poco tiempo de trabajo de cálculo para obtener cada función de onda.

El método consiste en hacer, en la ecuación [I.17], el cambio de variable:

$$\rho = \ln Zr \quad \text{por tanto} \quad r = \frac{e^\rho}{Z} \quad \text{y} \quad \bar{P}(\rho) = \frac{P(r)}{r^{1/2}}$$

con lo que la ecuación queda:

$$\bar{P}''(\rho) = \left[ \left( 1 + \frac{1}{2} \right)^2 - 2 Ze r - 2 E r^2 \right] \bar{P}(\rho) \quad [I.19]$$

que se integra por Numerov con el intervalo

$$\rho_i = -4 + \frac{i-1}{16}, \quad i = 1, 2, \dots$$

y con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \rho \rightarrow \infty & \quad \bar{F}(\rho) = r^{-1/2} e^{-\sqrt{-2E} r} \\ \rho \rightarrow -\infty & \quad \bar{F}(\rho) = r^{1+1/2} \end{aligned}$$

Se ha realizado un programa que integra la ecuación radial partiendo del origen ( $r \rightarrow 0$ , es decir  $\rho \rightarrow -\infty$ ) hacia valores crecientes de  $r$ , y a continuación la integración se realiza desde un valor de  $r$  suficientemente elevado ( $r = \infty$ , es decir  $\rho \rightarrow \infty$ ) hasta el origen. Ambas soluciones se empalman en el punto clásico de retroceso, evitando así errores acumulativos por el proceso recurrente.

Para dar valores iniciales en el origen ( $\rho \rightarrow -\infty$ ) se utiliza la aproximación

$$P(r) \approx r^{1+1}, \text{ es decir } \bar{P}(\rho) \approx \frac{r^{1+1}}{r^{1/2}} = r^{1+1/2}$$

mientras que en el otro extremo se emplea la aproximación

$$P(r) \approx \exp \left[ -(-2E)^{1/2} r \right], \text{ es decir}$$

$$\bar{P}(\rho) \approx \frac{\exp \left[ -(-2E)^{1/2} r \right]}{r^{1/2}} = \bar{r}^{1/2} \exp \left[ -(-2E)^{1/2} r \right]$$

siendo  $E$  (en u.a.) la energía media ponderada de los niveles de la configuración de que se trate, tomada de la (ref.I.21); esto es debido a que en la ecuación de Schrödinger utilizada para calcular los orbitales, únicamente interviene el número cuántico orbital  $l$ , no considerándose el desdoblamiento de los demás números cuánticos y, por tanto en la resolución de la ecuación radial se utiliza como energía la promediada de los distintos niveles de una misma configuración, teniendo en cuenta sus respectivos pesos estadísticos.

Para cada orbital se aplica este procedimiento de resolución, modificando el valor del parámetro  $H$  del potencial hasta que la diferencia de las pendientes en el punto de empalme

sea inferior a  $10^{-5}$ .

En todos los casos se ha tomado  $h = \frac{1}{16}$  radios de Bohr, es decir  $\rho_i = -4 + \frac{i-1}{16}$  con  $i = 1, 2, \dots$ , siendo los dos parámetros fundamentales del programa,  $\rho_i$  punto de partida de la integración y  $h$  el intervalo de discretización que, como ya se ha dicho anteriormente, es uno de los que recomienda C.Froese Fischer(ref.I.32), aunque en este trabajo se han realizado cálculos tomando  $h = \frac{3}{64}$  y  $\rho_i = -4$ , valores también recomendados por C.Froese, y comprobándose que los valores del parámetro  $H$  del potencial no varían. En el Apéndice I.1 se presenta un listado de este programa.

El valor del parámetro del potencial  $H$  obtenido en cada ajuste se presenta en la tabla I.1 indicando el nivel a que corresponde, su energía en u.a y el número de puntos,  $\rho_i$ , que se han necesitado para conocer el comportamiento asintótico de  $P_{n1}(\rho)$ ; observándose que  $H$  es  $\approx 3.77$  para la serie S,  $H$  es  $\approx 3.90$  para la serie P y  $H$  es  $\approx 3.60$  para la serie D; el caso ideal sería que  $d$  y  $H$  valiesen lo mismo para todas las series ya que el Hamiltoniano que describe a un átomo es único(ver ref.I.31).

Una vez obtenidas las funciones de onda se ha calculado la parte radial de la probabilidad de transición, en la aproximación dipolar eléctrica en la formulación de la longitud que como ya anteriormente se ha expuesto tiene la expresión (en unidades atómicas):

$$I_{\max} \left| \int_0^{\infty} P_{n1}(r) r P_{n',1}(r) dr \right|^2 \quad [I.20]$$

;la integral ha sido evaluada por el método de Simpson.

Se ha realizado un programa cuyo listado se presenta en el Apéndice I.2, donde se puede apreciar como se ha tenido en cuenta el cambio de variable realizado anteriormente al obtener las funciones de onda con el Numerov logaritmico.

Con la parte radial así calculada y la parte angular obtenida considerando acoplamiento LS, se han obtenido valores

TABLA I.1 Valores del parámetro H obtenidos en el cálculo de los orbitales con el potencial de Green, Sellin y Zachor(d=0.690).

Nivel	Energía (Hartrees)	$\rho_1$	H
7s $^2S_{1/2}$	- 0.1038238	200	3.7482
8s $^2S_{1/2}$	- 0.0479249	200	3.7724
9s $^2S_{1/2}$	- 0.0277845	265	3.7843
10s $^2S_{1/2}$	- 0.0180768	260	3.8194
11s $^2S_{1/2}$	- 0.0127910	220	3.8107
12s $^2S_{1/2}$	- 0.009501326	270	3.7654
13s $^2S_{1/2}$	- 0.007333422	270	3.7442
14s $^2S_{1/2}$	- 0.005836665	275	3.7654
6p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.2007936	240	3.8482
7p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.06577890	250	3.8969
8p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.03484500	260	3.9133
9p $P^0_{1/2,3/2}$	- 0.02169810	260	3.9219
10p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.01483260	260	3.9160
11p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.01079030	270	3.9020
12p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.008194114	250	3.9299
13p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.006454049	270	3.8508
14p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.005169618	270	3.9470
6d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.05967470	230	3.4850
7d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.03294330	240	3.5859
8d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.02086570	225	3.6426
9d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.01439160	270	3.6382
10d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.01052240	260	3.6222
11d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.008027350	260	3.6586
12d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.006325105	260	3.5650
13d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.005111753	260	3.6154
14d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.004214155	270	3.6004

para las probabilidades de transición en el Tl I, que más adelante evaluaremos comprobando que este método mejora al de Aproximación de Coulomb, aunque todavía los resultados obtenidos no son muy buenos al compararlos con los experimentales tomados de la literatura, resultados que mejoraremos notablemente con las correcciones que introducimos a continuación.

En los cálculos descritos anteriormente, se ha supuesto que el "core"(corteza cerrada) estaba formado por un conjunto de capas completas con simetría esférica, por lo que la pequeña polarización que el electrón induce sobre él ha sido despreciada. No obstante el efecto de la polarización del "core" es importante en el cálculo de la probabilidad de transición entre niveles en elementos pesados, como el que estamos estudiando, y para tenerlo en cuenta se ha añadido al potencial  $V(r)$  un potencial de polarización de dicho "core" así como también una corrección al momento dipolar de la transición, tal como se discute en el apartado I.5.3 que afecta a las probabilidades de transición calculadas.

Tanto para el potencial de polarización como para la corrección al momento dipolar considerados se han tomado las formas dadas por Migdalek y Baylis (ref.I.33), cuyas expresiones son:

$$V_p(r) = -\frac{1}{2} \alpha_p \frac{r^2}{(r^2 + r_c^2)^3} \quad \text{y} \quad D(r) = r \left[ 1 - \frac{\alpha_p}{(r^2 + r_c^2)^{3/2}} \right]$$

donde  $\alpha_p$  es la polarizabilidad del "core" y  $r_c$  un radio de corte, que representa el radio que corresponde al máximo de la densidad de carga en el orbital más externo de  $Tl^+$ .

Con el potencial  $V_p(r)$ , que se ha añadido al  $V(r)$ , la ecuación [I.17] queda de la siguiente forma:

$$P_{n1}''(r) = 2 \left[ \frac{1(1+1)}{2r^2} - \frac{Ze}{r} - \frac{1}{2} \alpha_p \frac{r^2}{(r^2 + r_c^2)^3} - E \right] P_{n1}(r) \quad [I.21]$$

expresión que, después del cambio de variable para el Numerov logarítmico, queda así:

$$\bar{P}''(\rho) = \left[ (1 + 1/2)^2 - 2 Z e r - \alpha_p \frac{r^4}{(r^2 + r_c^2)^3} - 2 E r^2 \right] \bar{P}(\rho) \quad [I.22]$$

mientras que la expresión [I.20], si se tiene en cuenta la corrección al momento dipolar, pasa a:

$$I_{\max} \left| \int_0^\infty P_n(r) r \left( 1 - \frac{\alpha_p}{(r^2 + r_c^2)^{3/2}} \right) P_{n,1}(r) dr \right|^2 \quad [I.23]$$

expresión con la que obtenemos la parte radial de la probabilidad de transición y que para el método Numerov logarítmico, una vez normalizadas las funciones de onda y teniendo en cuenta el cambio de variable, queda así:

$$\begin{aligned} I_{\max} & \left| \left\langle r - \alpha_p r (r^2 + r_c^2)^{-3/2} \right\rangle \right|^2 = \\ & = I_{\max} \left| \frac{1}{Z^2} \int_{-\infty}^{\infty} F(\rho) e^{2\rho} F'(\rho) \left( 1 - \alpha_p \left[ \frac{1}{Z^2} e^{2\rho} + r_c^2 \right]^{-3/2} \right) d\rho \right|^2 \end{aligned} \quad [I.24]$$

Los valores adoptados para  $\alpha_p$  y  $r_c$  han sido respectivamente 39.33 y 2.38 en unidades atómicas, recogidas de las tablas de S.Fraga y col (ref.I.34). J.Migdalek y W.E.Baylis (ref.I.33) han utilizado otros valores para estos parámetros diferenciados en un 5 % de los de Fraga, comprobándose en este trabajo que utilizando los valores tomados por estos autores se obtienen unos valores para el parámetro H del potencial que no quedan muy afectados, tal como se puede apreciar en la tabla I.2; por tanto tomar unos valores u otros para  $\alpha_p$  y  $r_c$  no es crítico en la determinación de las funciones de onda.

En los apéndices I.3 y I.4 se presentan los listados de los programas utilizados en estos cálculos.

**TABLA I.2** Valores del parámetro H obtenidos en el cálculo de los orbitales con el potencial anterior más un potencial de polarización del "core"

Nivel	Energía (Hartrees)	$\rho_1$	$\alpha_p$ y $r_c$ Ref. 34	$\alpha_p$ y $r_c$ Ref. 33
			H	H
7s $^2S_{1/2}$	- 0.1038238	210	4.0292	3.9966
8s $^2S_{1/2}$	- 0.0479249	210	4.0209	3.9914
9s $^2S_{1/2}$	- 0.0277845	220	4.0211	3.9924
10s $^2S_{1/2}$	- 0.0180768	240	4.0522	4.0236
11s $^2S_{1/2}$	- 0.0127910	240	4.0403	4.0047
12s $^2S_{1/2}$	- 0.009501326	240	3.9913	3.9780
13s $^2S_{1/2}$	- 0.007333422	240	3.9712	3.9670
14s $^2S_{1/2}$	- 0.005836665	240	3.9316	3.9013
6p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.2007936	240	4.1076	4.0641
7p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.06577890	240	4.1638	4.1282
8p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.03484500	240	4.1641	4.1238
9p $P^0_{1/2,3/2}$	- 0.02169810	240	4.1664	4.1254
10p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.01483260	240	4.1556	4.1146
11p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.01079030	240	4.1373	4.1154
12p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.008194114	240	4.1686	4.1246
13p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.006454049	240	4.0760	4.0431
14p $^2P^0_{1/2,3/2}$	- 0.005169618	240	4.1871	4.1437
6d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.05967470	230	4.3216	4.3026
7d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.03294330	230	4.2331	4.2216
8d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.02086570	240	4.2340	4.2230
9d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.01439160	240	4.2026	4.1956
10d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.01052240	240	4.1701	4.1450
11d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.008027350	240	4.1998	4.1790
12d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.006325105	240	4.0858	4.0675
13d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.005111753	240	4.1425	4.1280
14d $^2D_{3/2,5/2}$	- 0.004214155	240	4.1219	4.1016

En la tabla I.4 (I.4.1, I.4.2 y I.4.3) aparecen todos los resultados obtenidos en este trabajo para las probabilidades de transición; apareciendo en la columna 5 de cada una de ellas los resultados obtenidos teniendo en cuenta la polarización del "core", y en la columna 6 los obtenidos teniendo en cuenta además la corrección al momento dipolar.

#### I.5.2.3 Correcciones relativistas

Los efectos relativistas ya empiezan a ser apreciables en el cálculo de las funciones de onda para elementos con  $Z$  del orden de 30; por tanto al ser el Talio un elemento con  $Z = 81$  incluimos estos efectos, para luego con los valores obtenidos, poder comprobar hasta que punto se acercan los valores de las probabilidades de transición a las medidas en otros trabajos que están en la literatura.

Se incluyen estas correcciones relativistas añadiendo en el Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger tres términos, que en unidades atómicas son (ref.24):

$$- \frac{\alpha^2}{2} (E - V(r))^2 - \frac{\alpha^2}{2} \left[ \frac{dV(r)}{dr} \right] r \frac{d}{dr} r^{-1} + \frac{\alpha^2}{2} \left[ \frac{dV(r)}{dr} \right] \frac{1}{r} s$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina,  $E$  es el autovalor de la ecuación de Schrödinger;  $l$  y  $s$  son los operadores de momento angular orbital y de espín.

El primero de estos términos es el de variación de la masa con la velocidad, el segundo es el término de Darwin y el último es el término de acoplamiento espín-órbita.

La corrección de más peso para el estudio de los átomos polieletrónicos es la de espín-órbita, corrección que nos introduce el desdoblamiento de los niveles de energía.

La ecuación de Schrödinger toma ahora la forma (en unidades atómicas):



$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1(1+1)}{2r^2} + V(r) - \frac{\alpha^2}{2} (E - V(r))^2 - \frac{\alpha^2}{4} \left( \frac{dV(r)}{dr} \right) r \frac{d}{dr} r^{-1} + \frac{\alpha^2}{2} \frac{\chi}{r} \left( \frac{dV(r)}{dr} \right) \right] P_{n1}(r) = P_{n1}''(r) \quad [I.25]$$

donde:

$$V(r) = -\frac{Ze}{r} - \frac{1}{2} \alpha_p \frac{r^2}{(r^2 + r_c^2)^3} \quad y$$

$$\chi = \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

ya que el operador  $l.s$  conmuta con  $J = \vec{I} + \vec{S}$ , es decir  $[\vec{J}, \vec{I} \cdot \vec{S}] = 0$ , y por tanto se puede poner como  $\frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{I}^2 - \vec{S}^2)$  cuyo autovalor correspondiente es  $\chi$ ; con los cambios

$$\rho = \ln Z r \quad \bar{P}(\rho) = \frac{P(r)}{r^{1/2}}$$

queda:

$$\bar{P}''(\rho) = \left[ \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 - 2Ze r - \alpha_p \frac{r^4}{(r^2 + r_c^2)^3} - \alpha^2 (E - V(r))^2 r^2 - \frac{\alpha^2}{2} r^3 \frac{dV(r)}{dr} \frac{d}{dr} r^{-1} + \alpha^2 \chi r \frac{dV(r)}{dr} - 2E r^2 \right] \bar{P}(\rho) \quad [I.26]$$

Ecuación que se integra por el método Numerov logarítmico con el intervalo  $\rho_i = -10 + \frac{i-1}{16}$ , ( $i = 1, 2, \dots$ ), y con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \text{si } \rho = -\infty & \quad \bar{F}(\rho) = r^{-1/2} e^{-(-2E)^{1/2} r} \\ \text{si } \rho = \infty & \quad \bar{F}(\rho) = r^{1+1/2} \end{aligned} \quad y$$

Se ha tomado  $\rho_1 = -10$  para considerar el tamaño finito del núcleo, es decir para valores de  $r$  menores que el radio del núcleo del átomo de Talio, y entonces el potencial  $V(r)$  viene

dado por:

$$V(r) = \frac{Z}{2 R_0^3} r^2 - \frac{3}{2} \frac{Z}{R_0} = -\frac{Z_e}{r} \quad [I.27]$$

donde

$$Z_e (Z_{\text{efectiva}}) = \frac{Z r}{2 R_0} \left( \frac{r^2}{R_0^2} - 3 \right)$$

siendo  $Z$  el  $n^0$  de electrones y  $R_0$  el radio del núcleo que viene dado por:

$$R_0 = \frac{N_{\text{max}}^{1/2} \times 1.2 \cdot 10^{-13}}{0.53 \cdot 10^{-8}} \text{ en u.a}$$

siendo  $N_{\text{max}}$  el numero de masa, que para el átomo de Talio su valor es 204.37 ; por tanto  $R_0 = 3.236 \cdot 10^{-4}$  u.a y la expresión [I.25] pasa a ser:

$$\left[ (1 + 1/2)^2 - 2 Z_e r - \alpha^2 (E - V(r))^2 r^2 - \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z}{R_0^3} r^{5/2} \left[ \bar{P}(\rho) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \bar{P}(\rho) \right] + \alpha^2 \chi \frac{Z}{R_0^3} r^2 - E r^2 \right] \bar{P}(\rho) = \bar{P}''(\rho) \quad [I.28]$$

Si se comienza en el cálculo con  $\rho_1 = -10$  entonces  $r = \frac{e^\rho}{Z} = 5.605 \cdot 10^{-7} < R_0$ , es decir se consideran valores más pequeños que el tamaño del núcleo.

El procedimiento de cálculo para integrar la ecuación de Schrödinger es el mismo, salvo que cuando el programa llama a la subrutina del potencial si  $r < R_0$  se utilizan las expresiones [I.27] y [I.28], mientras que si  $r > R_0$  entonces el potencial es el de Green-Sellin-Zachor, al que se ha añadido el de polarización del "core" y la expresión a integrar es [I.26].

En el Apéndice I.5 se presenta un listado del programa utilizado en estos cálculos.

En la tabla I.3 se presentan los valores obtenidos para el parámetro del potencial  $H$  cuando se han considerado todas las

TABLA I.3 Valores del parámetro H del potencial , cuando se han considerado todas las correcciones, en el cálculo de los orbitales

d = 0.690, $\alpha_p = 39.33$ u.a. y $r_c = 2.38$ u.a.			
Nivel	Energía (Hartrees)	$\rho_1$	H
7s $^2S_{1/2}$	- 0.1038238	280	5.3139
8s $^2S_{1/2}$	- 0.0479249	290	5.3108
9s $^2S_{1/2}$	- 0.0277845	300	5.3141
10s $^2S_{1/2}$	- 0.0180768	315	5.3573
11s $^2S_{1/2}$	- 0.0127910	315	5.3420
12s $^2S_{1/2}$	- 0.009501326	315	5.2766
13s $^2S_{1/2}$	- 0.007333422	315	5.2470
14s $^2S_{1/2}$	- 0.005836665	319	5.2736
6p $^2P^0_{1/2}$	- 0.2244642	280	4.4647
6p $^2P^0_{3/2}$	- 0.1889580	280	4.3026
7p $^2P^0_{1/2}$	- 0.0688202	280	4.5245
7p $^2P^0_{3/2}$	- 0.0642584	280	4.3487
8p $^2P^0_{1/2}$	- 0.0359772	300	4.5274
8p $^2P^0_{3/2}$	- 0.0342791	300	4.3580
9p $^2P^0_{1/2}$	- 0.0222499	300	4.5203
9p $^2P^0_{3/2}$	- 0.0214225	300	4.3599
10p $^2P^0_{1/2}$	- 0.0151499	310	4.5377
10p $^2P^0_{3/2}$	- 0.0146741	310	4.3499
11p $^2P^0_{1/2}$	- 0.0109825	315	4.5238
11p $^2P^0_{3/2}$	- 0.0106941	315	4.3280
12p $^2P^0_{1/2}$	- 0.00829982	318	4.5146
12p $^2P^0_{3/2}$	- 0.008141260	318	4.3507
13p $^2P^0_{1/2}$	- 0.006454049	319	4.6018
13p $^2P^0_{3/2}$	- 0.006450492	319	4.2011

continuación TABLA I.3  $\longrightarrow$

Nivel	Energía (Hartrees)	$\rho_1$	H
14p $^2P_{1/2}^0$	- 0.005169618	319	4.7153
14p $^2P_{3/2}^0$	- 0.005169618	319	4.2989
6d $^2D_{3/2}$	- 0.0598989	280	4.3758
6d $^2D_{5/2}$	- 0.0595253	285	4.3756
7d $^2D_{3/2}$	- 0.0330461	295	4.3100
7d $^2D_{5/2}$	- 0.0328748	295	4.2880
8d $^2D_{3/2}$	- 0.0209208	300	4.3091
8d $^2D_{5/2}$	- 0.0208292	310	4.2896
9d $^2D_{3/2}$	- 0.0144239	310	4.2790
9d $^2D_{5/2}$	- 0.0143702	310	4.2579
10d $^2D_{3/2}$	- 0.0105447	315	4.2446
10d $^2D_{5/2}$	- 0.0105078	315	4.2263
11d $^2D_{3/2}$	- 0.008030198	318	4.2794
11d $^2D_{5/2}$	- 0.008019606	318	4.2530
12d $^2D_{3/2}$	- 0.006325100	318	4.1646
12d $^2D_{5/2}$	- 0.006325105	319	4.1257
13d $^2D_{3/2}$	- 0.005111753	319	4.2255
13d $^2D_{5/2}$	- 0.005111753	319	4.1668
14d $^2D_{3/2}$	- 0.004214155	319	3.9115
14d $^2D_{5/2}$	- 0.004214155	319	3.8572

correcciones anteriormente descritas, apreciándose que se mantiene el mismo valor para cada serie, siendo prácticamente el mismo para las series  $np\ ^2P$  y  $nd\ ^2D$ .

Una vez obtenidas las funciones de onda, la parte radial de la probabilidad de transición se ha calculado considerando el momento dipolar corregido, expresión [I.23], y sin corregir, expresión [I.20], expresiones en las que se tiene que realizar el cambio de variable, apareciendo el listado del programa utilizado en el Apéndice I.6.

En la figura I.3 se muestran, para el caso del nivel  $7s^2S_{1/2}$ , las funciones de onda en función de  $\rho$  obtenidas en los distintos casos de trabajo: a) al considerar un potencial semiempírico, figura I.3.1; b) el potencial semiempírico más el potencial del "core" citado, figura I.3.2 c) al tener en cuenta además efectos relativistas y el tamaño finito del núcleo, figura I.3.3. La figura I.4 corresponde a la función de onda referente a los niveles  $6p\ ^2P^0_{1/2,3/2}$ , y por último la figura I.5 corresponde a la función de onda referente a  $6d\ ^2D_{3/2,5/2}$ ; las figuras se presentan superpuestas para poder ver con facilidad la variación de unas funciones a otras.

### I.5.3 Resultados

Las probabilidades de transición obtenidas con estos cálculos se muestran en la tabla I.4 que se ha dividido en tres: I.4.1, I.4.2. y I.4.3. La I.4.1 contiene los resultados correspondientes a las transiciones  $ns\ ^2S_{1/2} \rightarrow mp\ ^2P_{1/2,3/2}$ ; la I.4.2 contiene los resultados correspondientes a las transiciones que parten de  $np\ ^2P^0_{1/2,3/2}$ , y por último en la I.4.3 los correspondientes a las transiciones que parten de  $nd\ ^2D_{3/2,5/2}$ .

En la tercera columna de cada tabla aparecen los valores correspondientes a la aproximación de Coulomb. En la cuarta columna los valores obtenidos mediante los cálculos realizados con el potencial semiempírico. En la quinta con el potencial semiempírico al que se suma un potencial de polarización del "core". En la sexta los valores calculados al tener en cuenta

$P(\rho)$

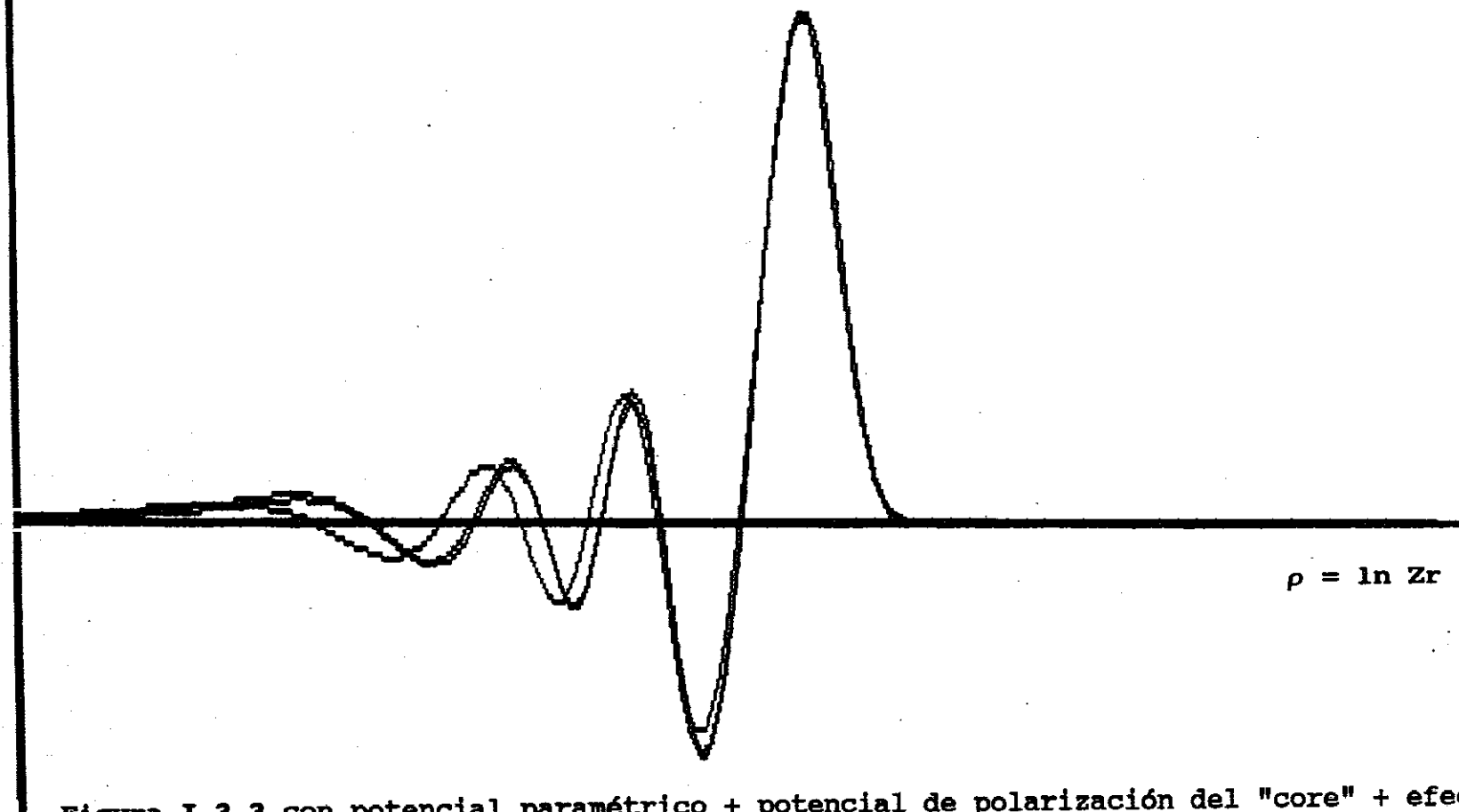


Figura I.3.3 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core" + efectos relativistas + tamaño finito del núcleo

Figura I.3.2 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core"

Figura I.3.1 con potencial paramétrico

FIGURA I.3 Representación de la función de onda,  $P(\rho)$ , del nivel  $7s\ ^2S_{1/2}$  en función de  $\rho$

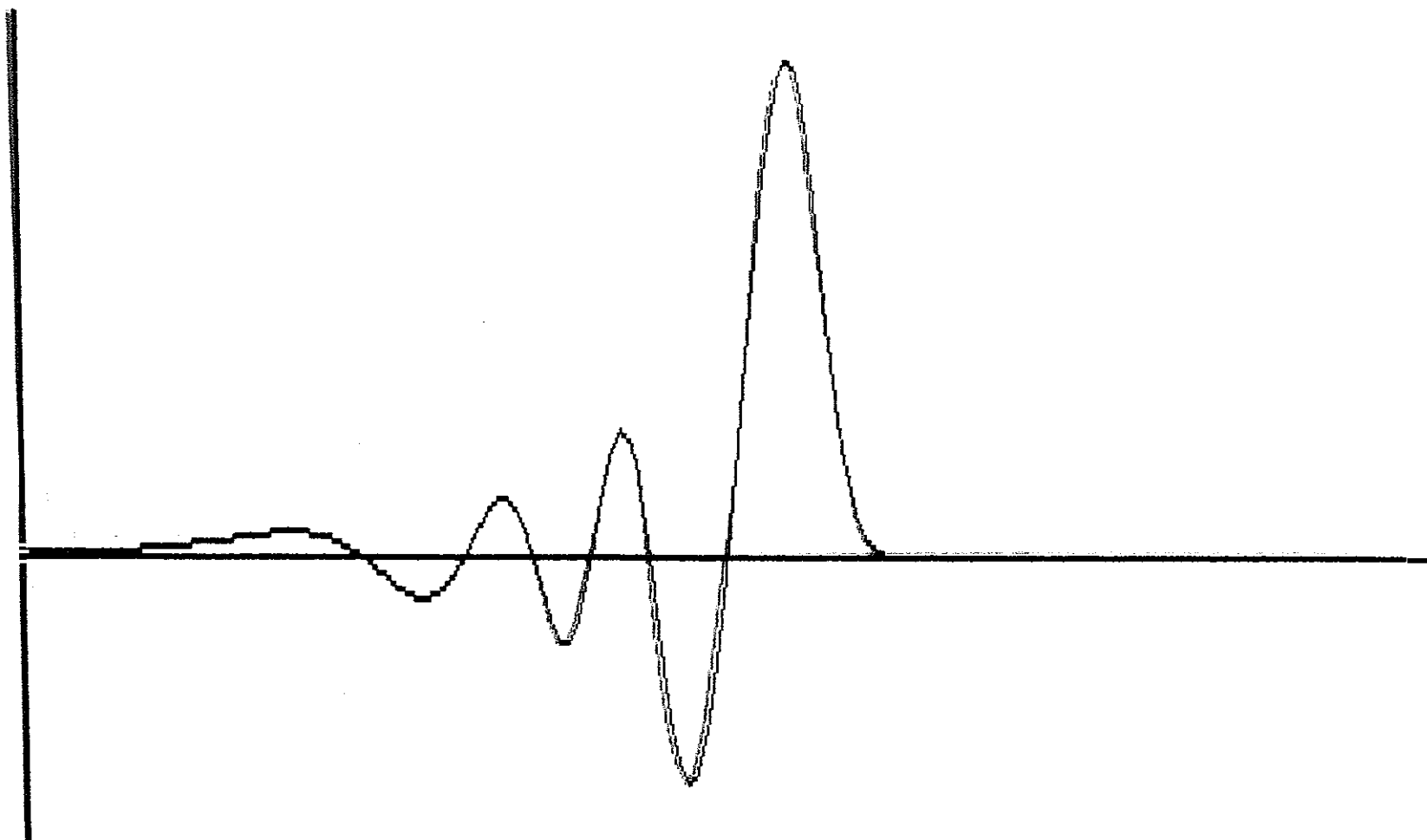
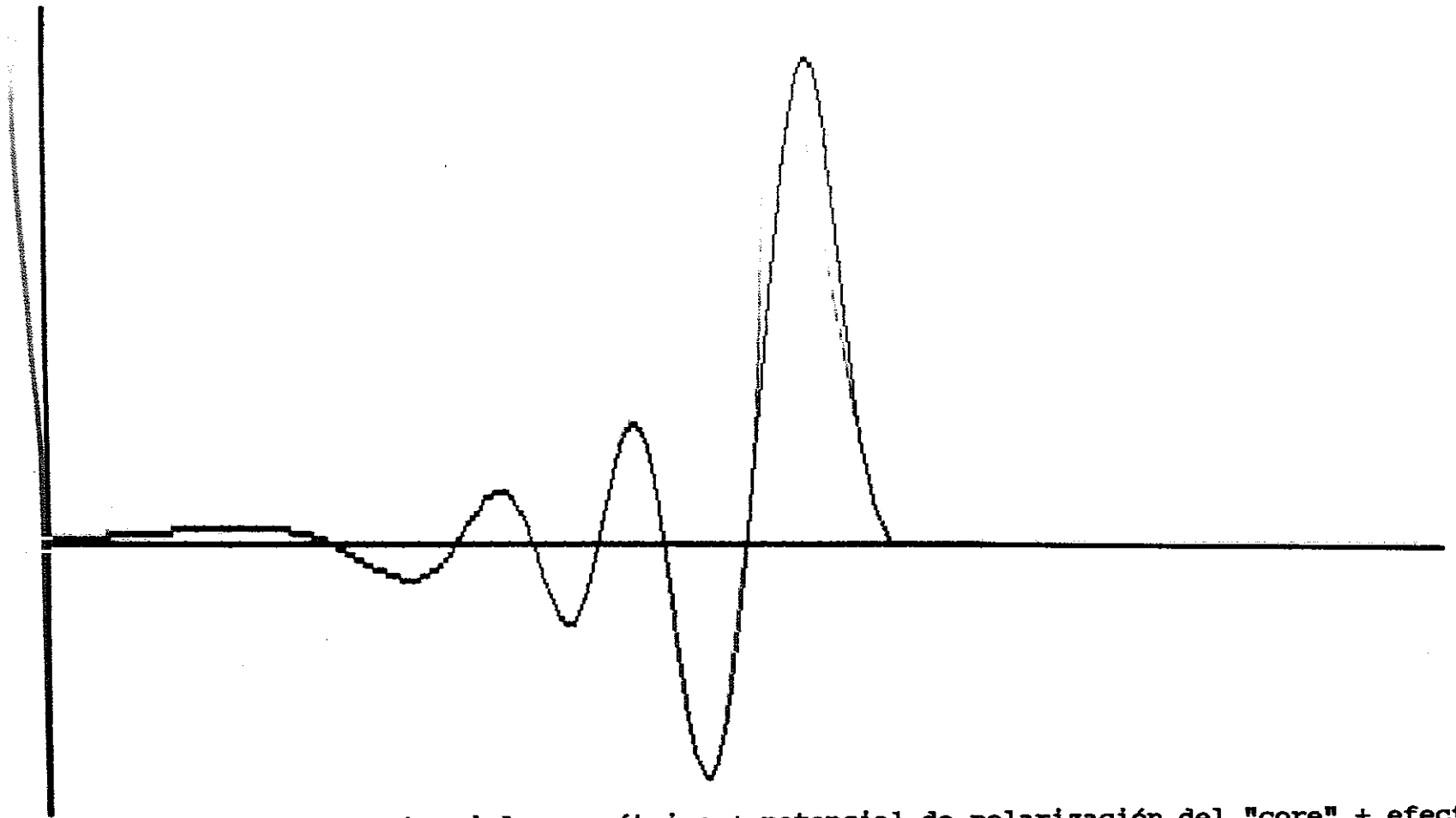


Figura I.3.2 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core"



**Figura 1.3.3 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core" + efectos relativistas + tamaño finito del nucleo**



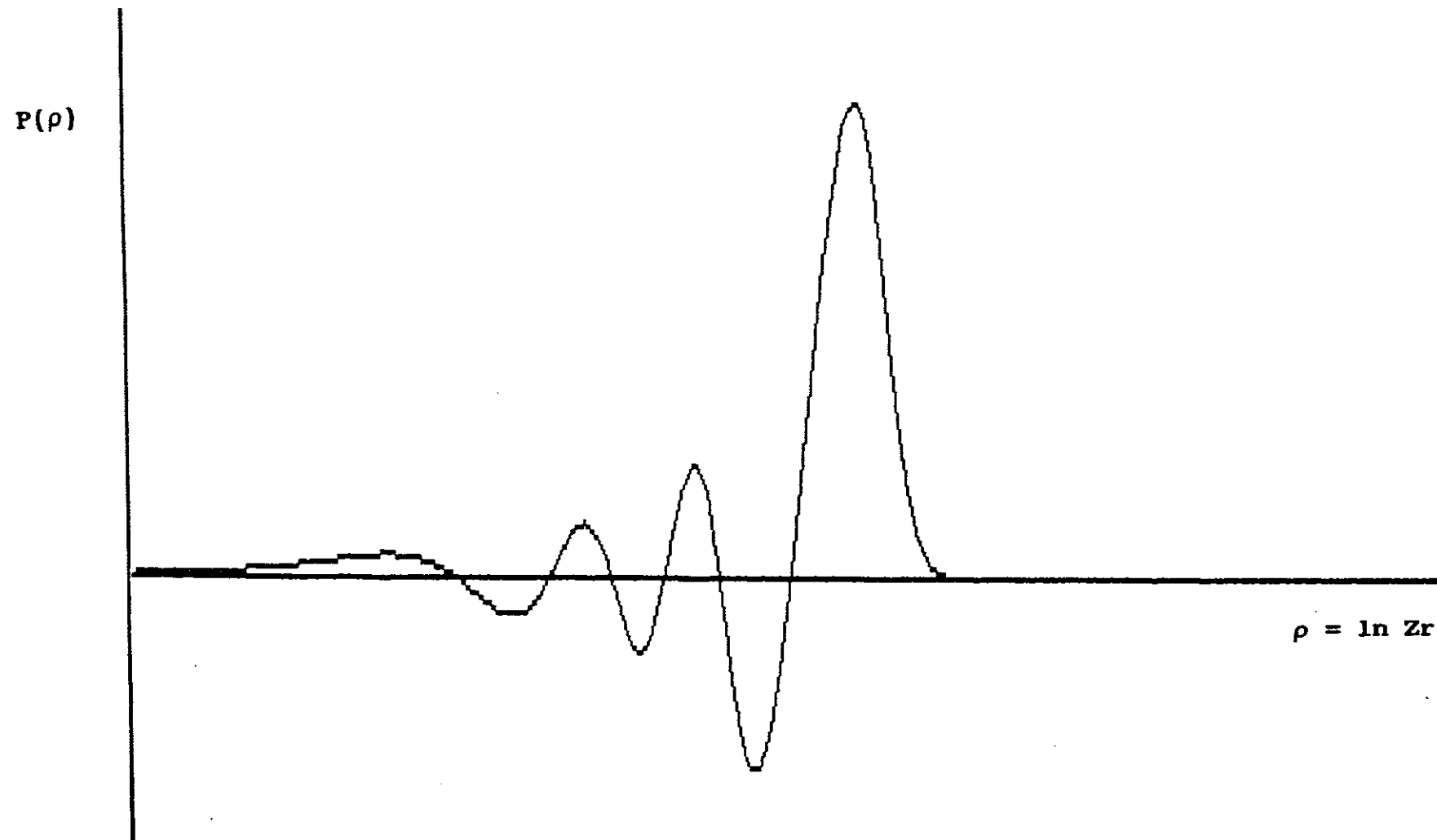


Figura I.3.1 con potencial paramétrico

FIGURA I.3 Representación de la función de onda,  $P(\rho)$ , del nivel  $7s \ ^2S_{1/2}$  en función de  $\rho$

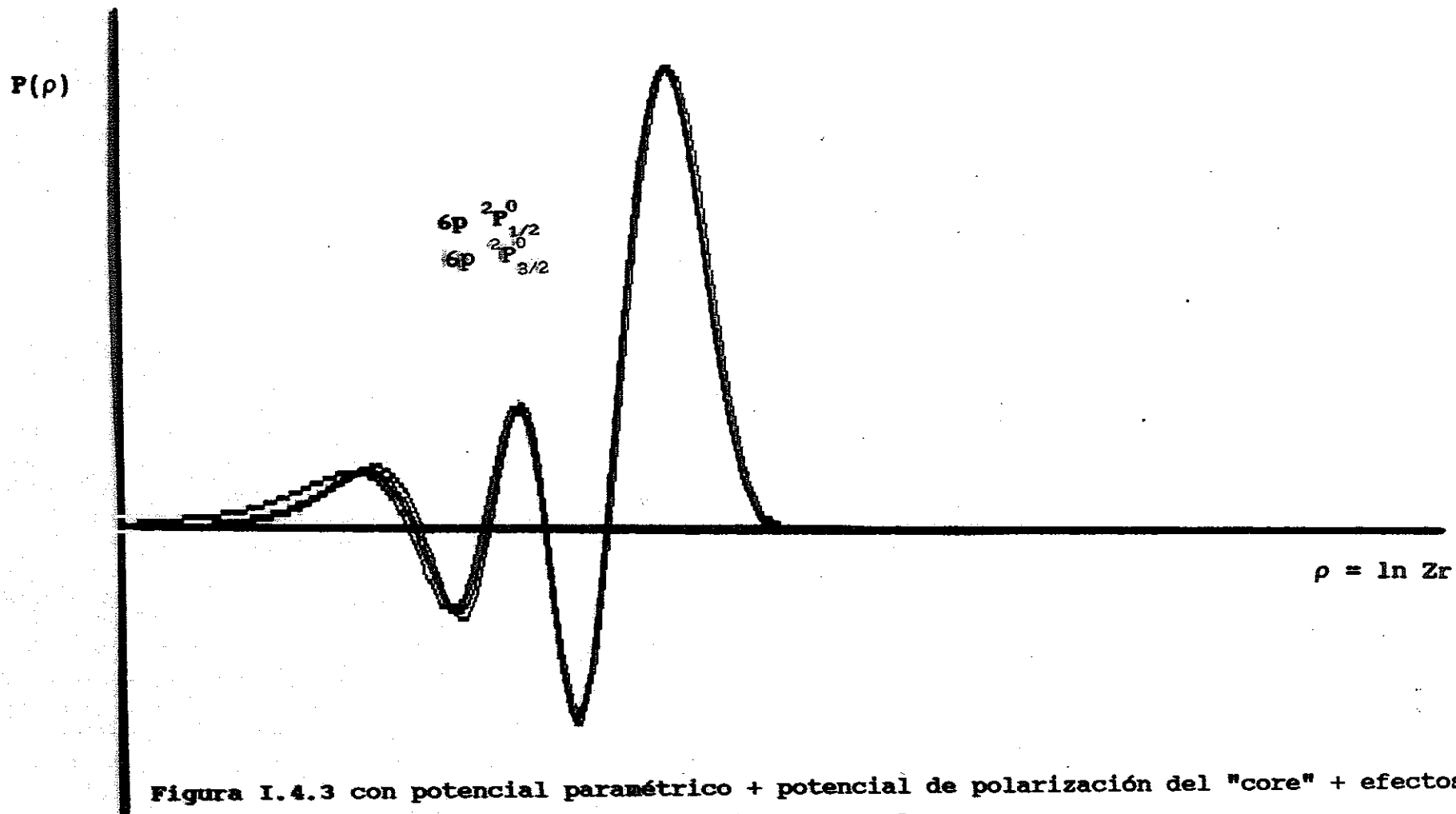


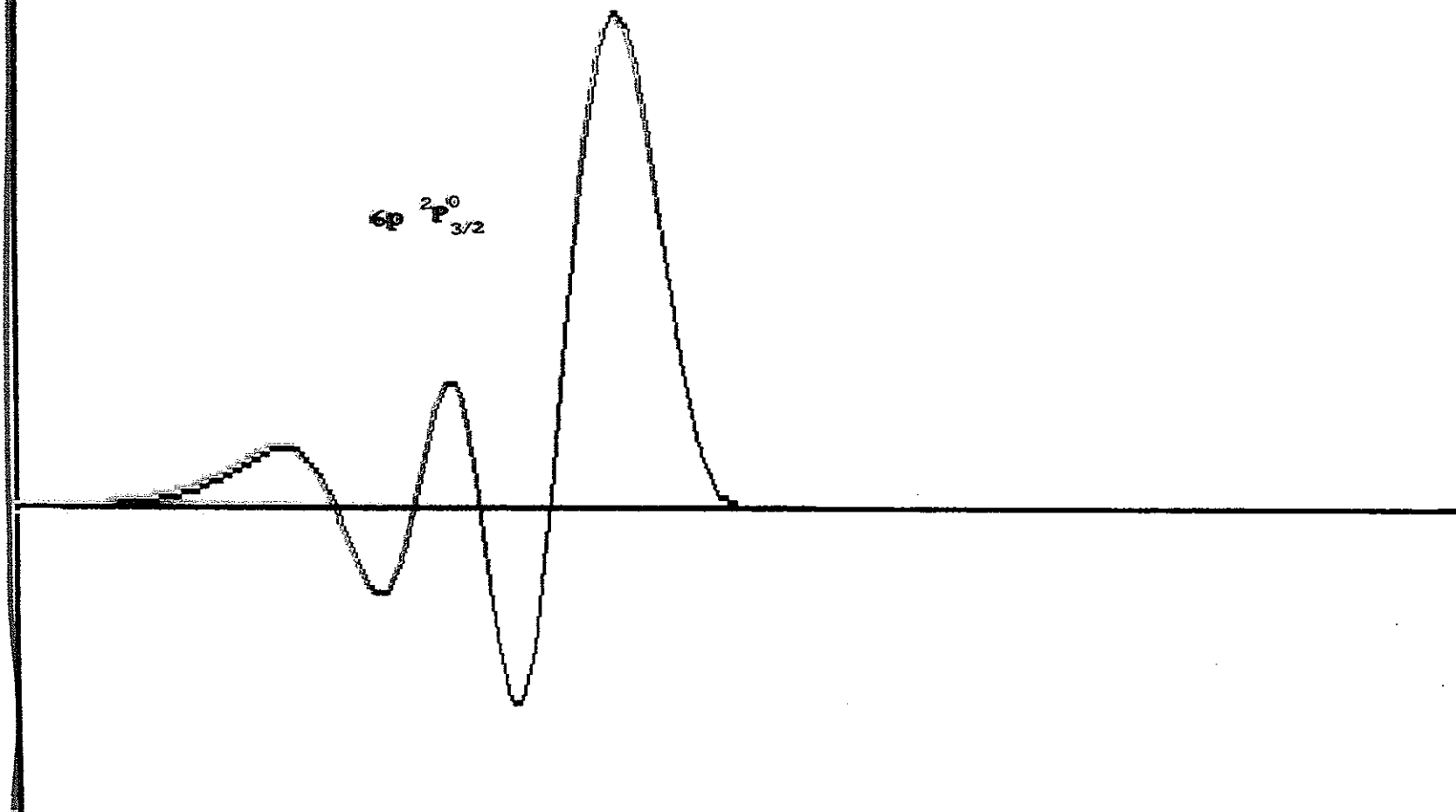
Figura I.4.3 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core" + efectos relativistas + tamaño finito del núcleo

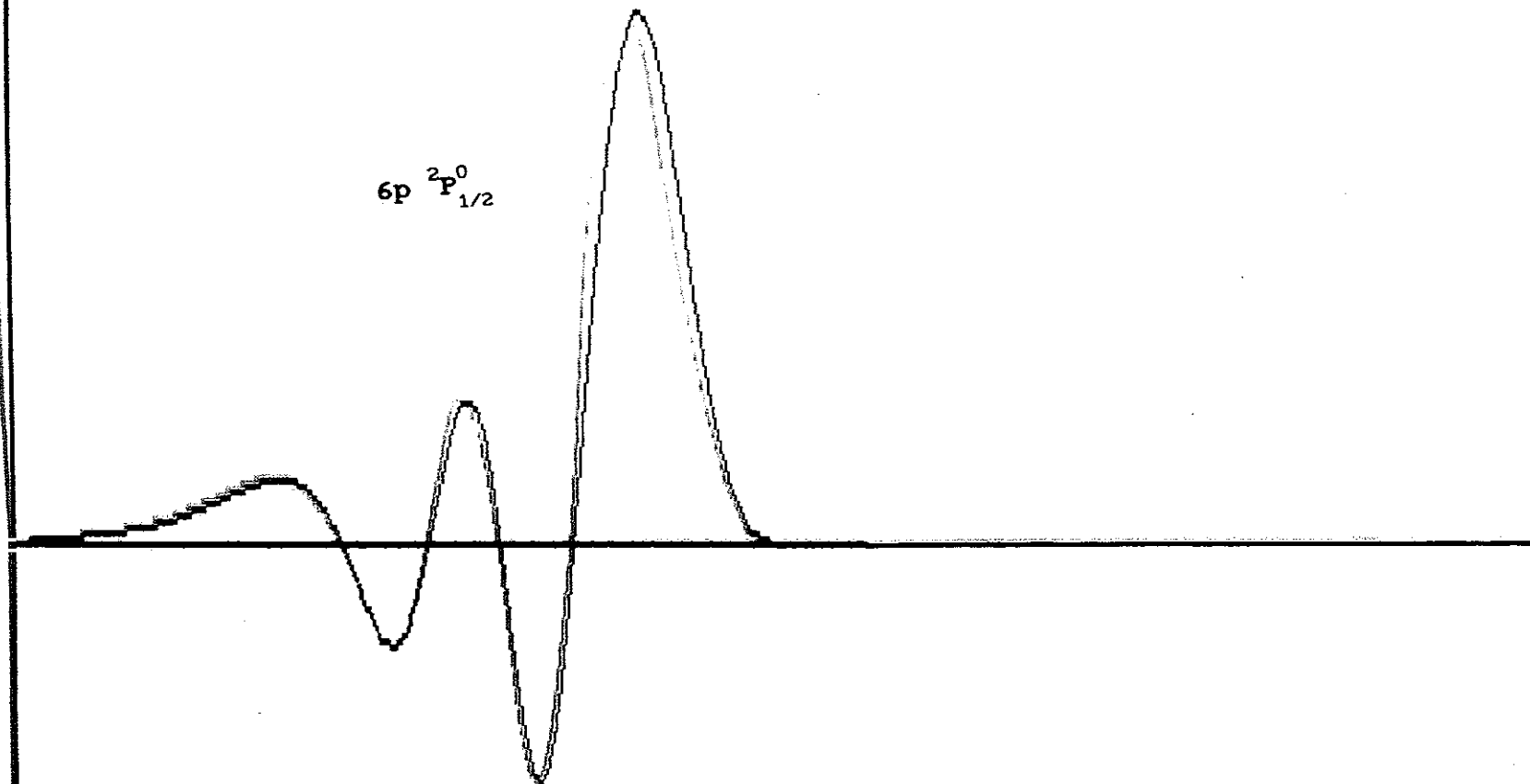
Figura I.4.2 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core"

Figura I.4.1 con potencial paramétrico

FIGURA I.4 Representación de la función de onda,  $P(\rho)$ , de los niveles  $6p \ ^2P^\circ_{1/2, 3/2}$  en función de  $\rho$

$6p \ ^2P_{3/2}^0$





**Figura I.4.3 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core" + efectos relativistas + tamaño finito del núcleo**

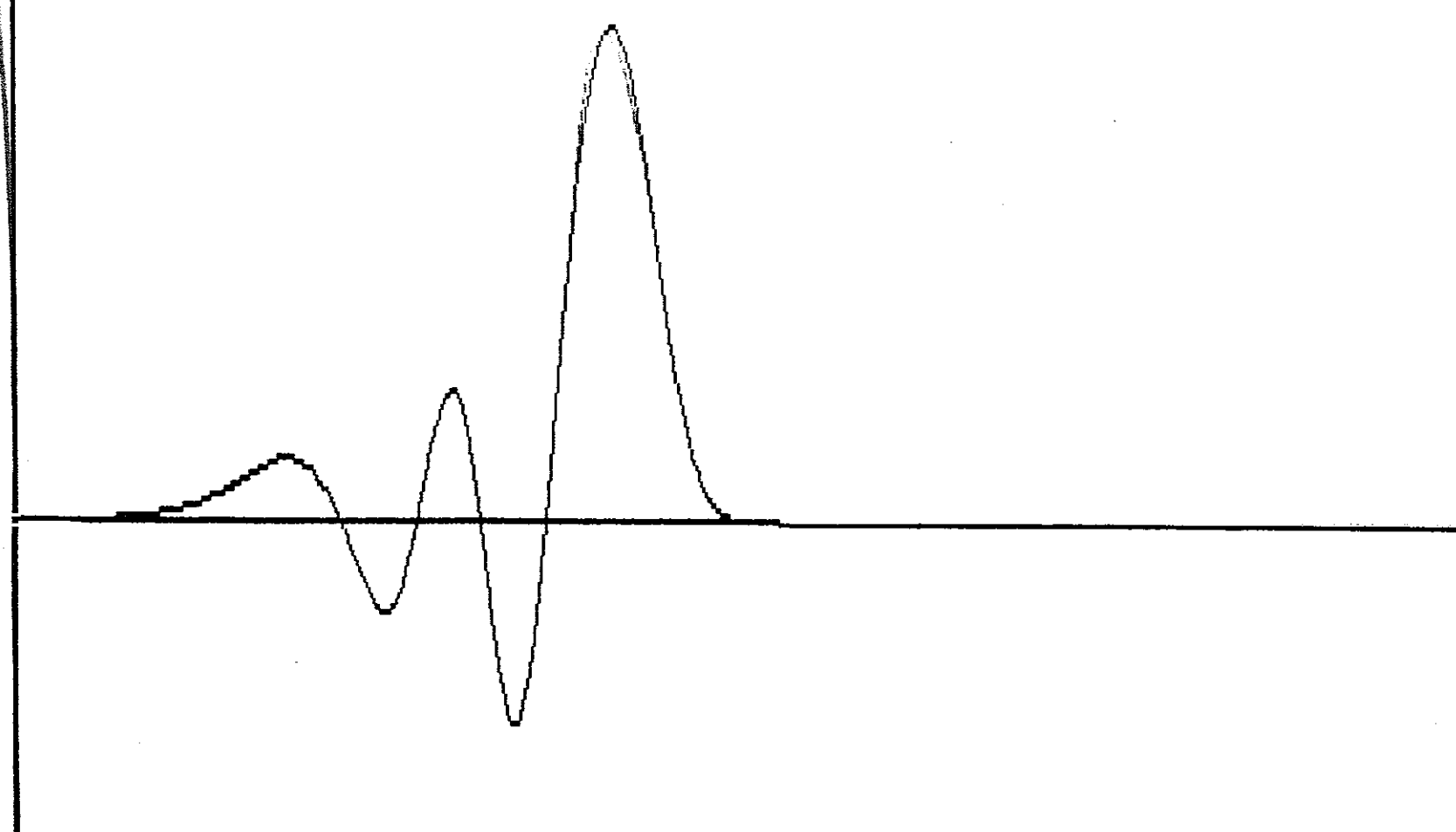


Figura I.4.2 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core"

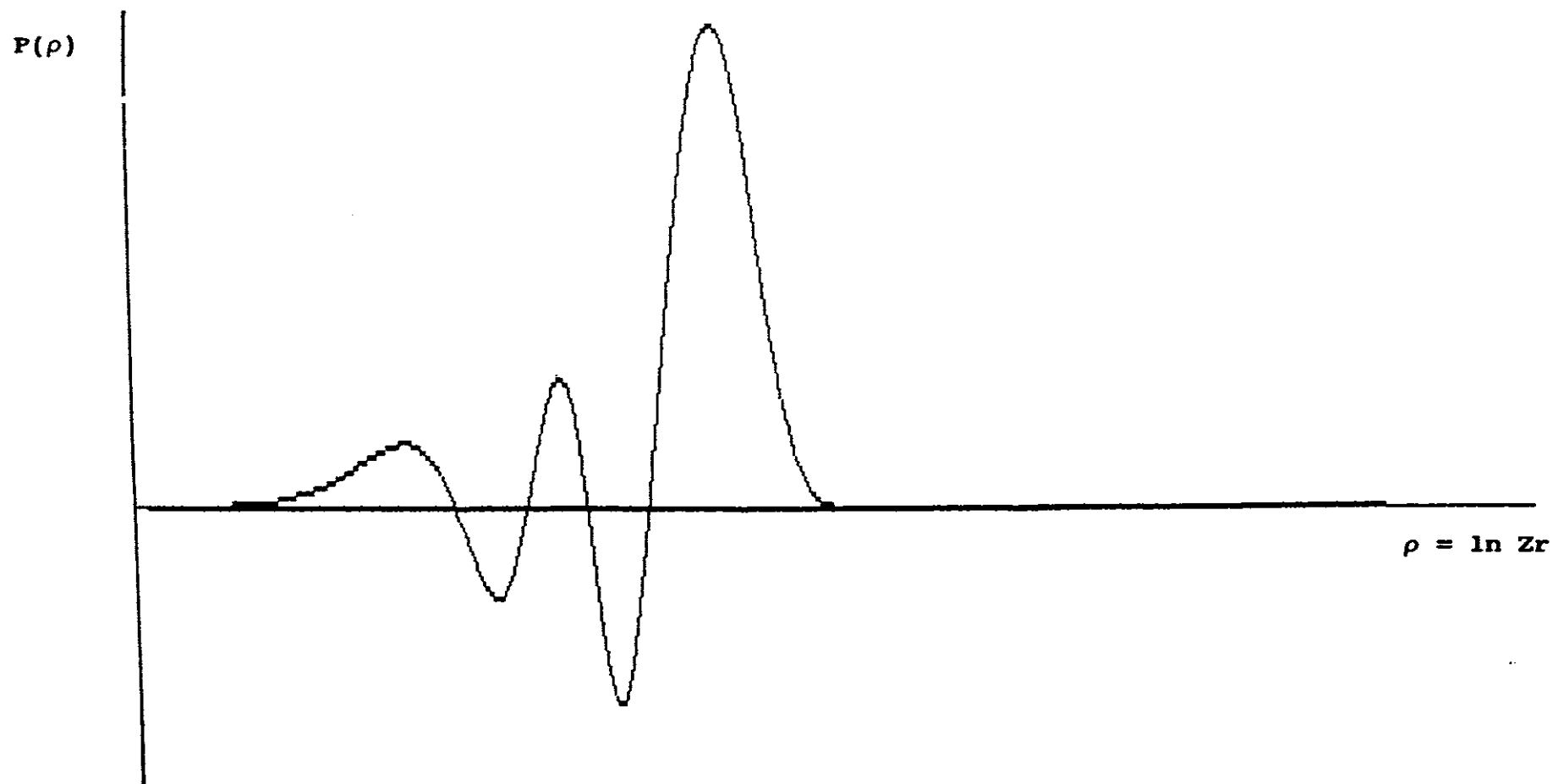


Figura I.4.1 con potencial paramétrico

FIGURA I.4 Representación de la función de onda,  $P(\rho)$ , de los niveles  $6p \ ^2P_{1/2, 3/2}^0$  en función de  $\rho$

$P(\rho)$

$6d \ ^2D_{3/2}$

$6d \ ^2D_{5/2}$

$\rho = \ln Zr$

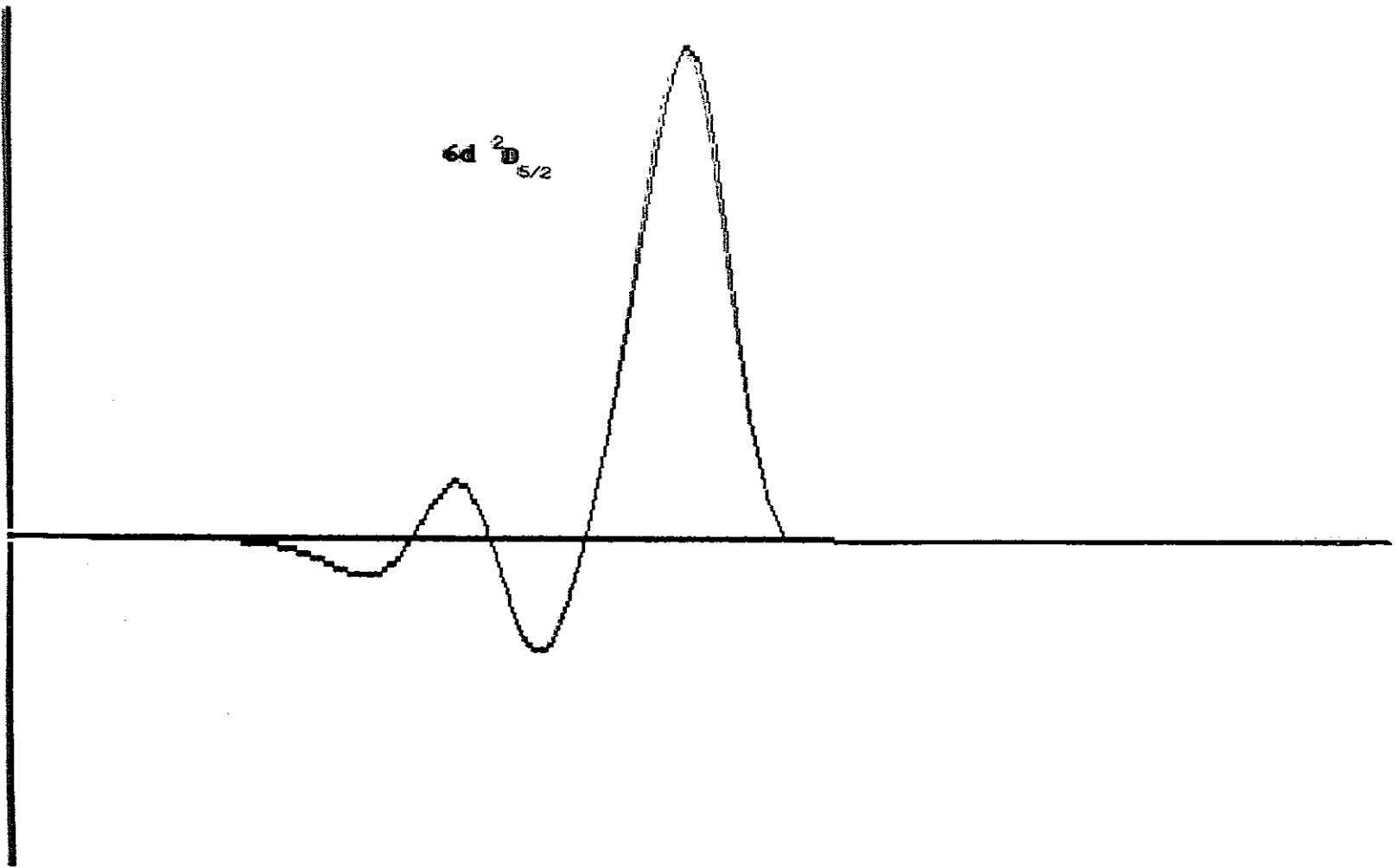
Figura I.5.3 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core" + efectos relativistas + tamaño finito del núcleo

Figura I.5.2 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core"

Figura I.5.1 con potencial paramétrico

FIGURA I.5 Representación de la función de onda,  $P(\rho)$ , de los niveles  $6d \ ^2D_{3/2, 5/2}$  en función de  $\rho$

$6d\ ^2D_{5/2}$





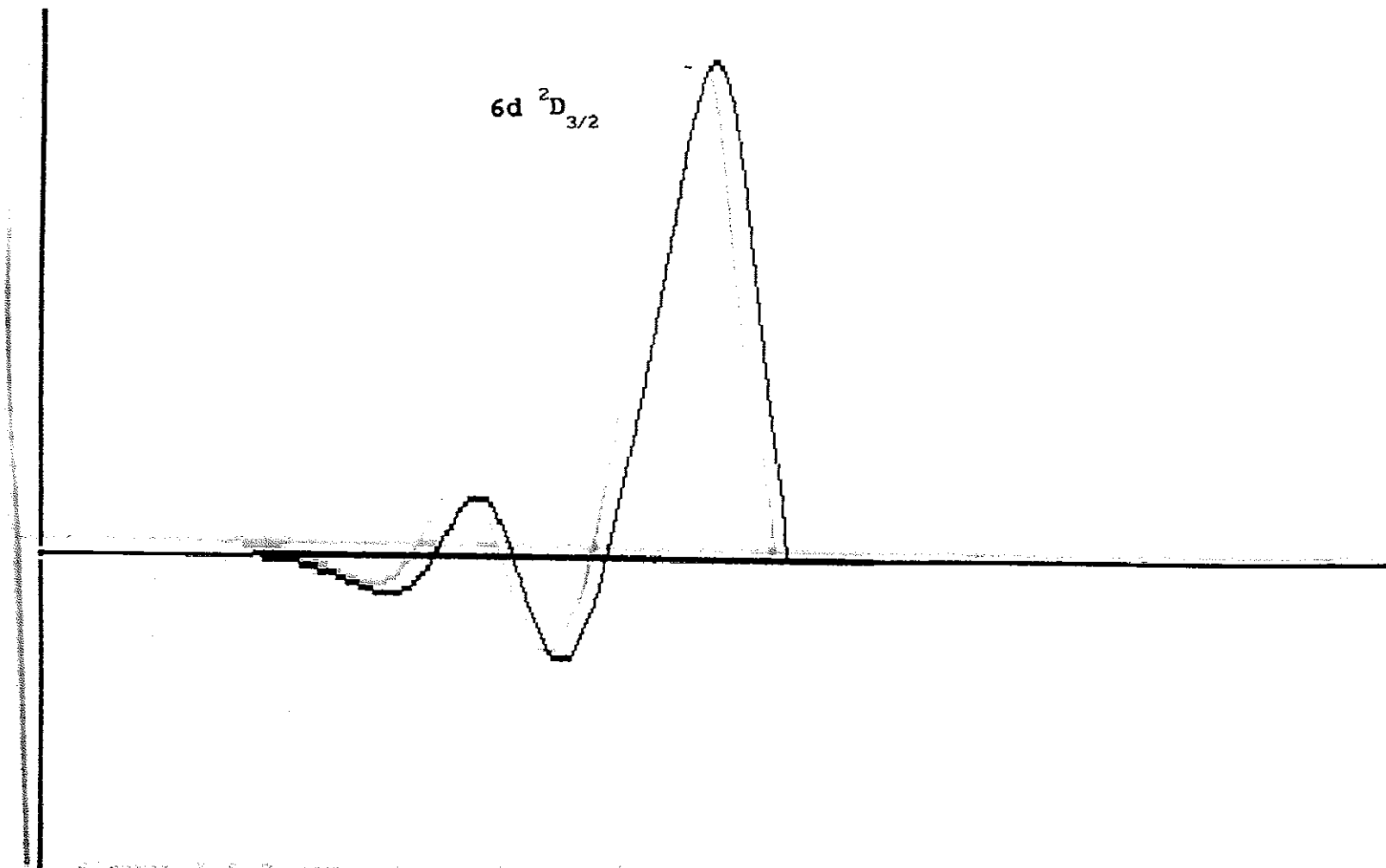
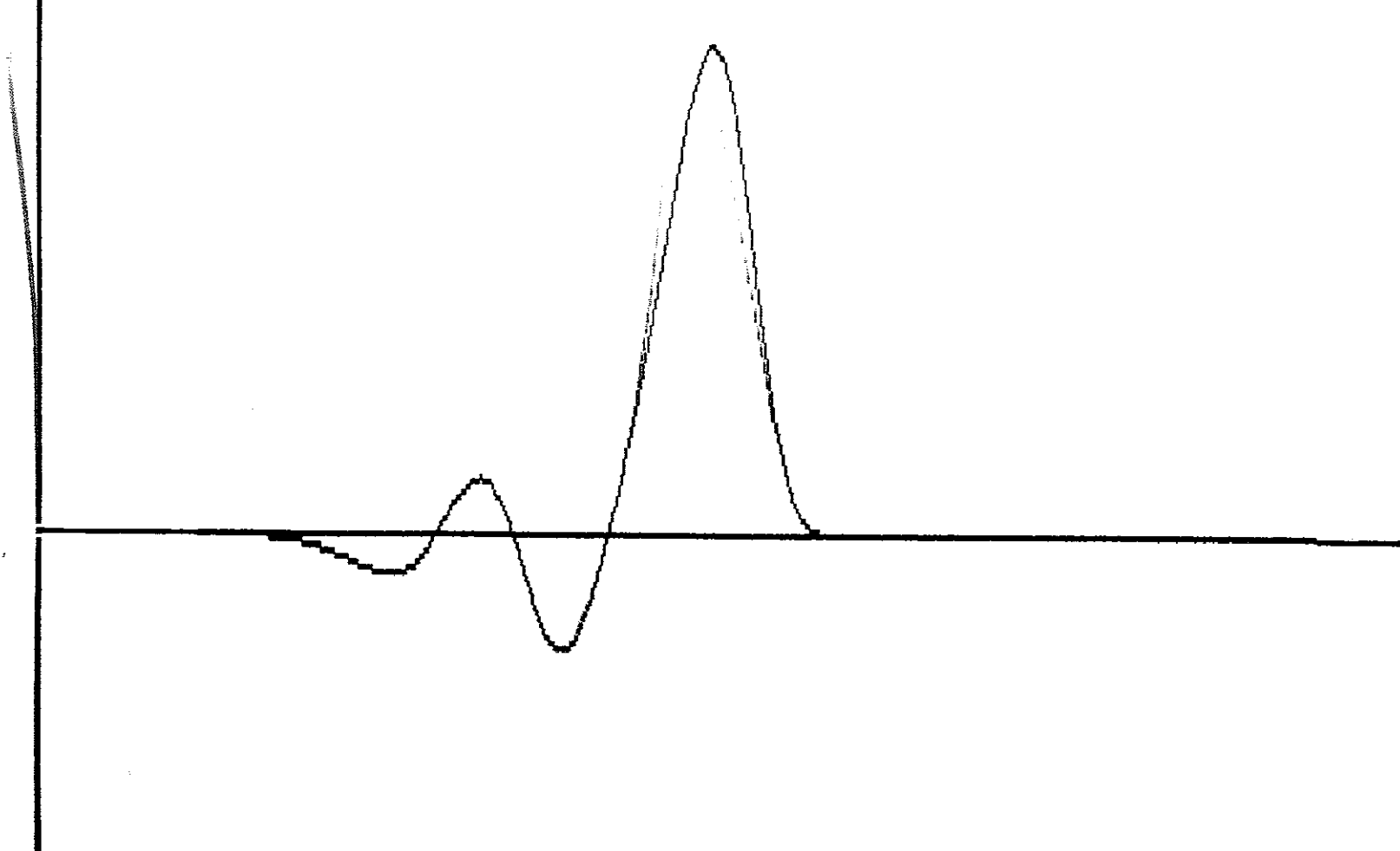


Figura I.5.3 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core" + efectos relativistas + tamaño finito del núcleo



**Figura I.5.2 con potencial paramétrico + potencial de polarización del "core"**

$P(\rho)$

$\rho = \ln Zr$

38

Figura I.5.1 con potencial paramétrico

FIGURA I.5 Representación de la función de onda,  $P(\rho)$ , de los niveles  $6d \ ^2D_{3/2, 5/2}$  en función de  $\rho$

además una corrección al momento dipolar. En la séptima columna se dan los resultados obtenidos al considerar además efectos relativistas y el tamaño finito del núcleo, pero sin tener en cuenta, al calcular la parte radial de la probabilidad de transición, la corrección al momento dipolar, y por último en la columna octava los resultados obtenidos teniendo en cuenta todo: potencial semiempírico, potencial de polarización del "core", efectos relativistas, tamaño finito del núcleo y la corrección al momento dipolar.

En las columnas 9, 10 y 11 de la tabla I.4.1 se dan valores experimentales, y en las columnas 12 y 13 valores teóricos recogidos de la literatura, para poder comparar con estos cálculos realizados en este trabajo; mientras que en la columna 9 de la tabla I.4.2 es donde aparecen los valores experimentales, y en la 10, 11, 12 y 13 se muestran los valores teóricos recogidos de la literatura para las transiciones que parten de niveles  $np^2P_{1/2,3/2}^0$ . Por último en la tabla I.4.3 las columnas 9, 10, 11 y 12 presentan los valores experimentales, y en las 13 y 14 algunos de los teóricos recogidos en la literatura.

Como ya se ha referido, la tabla I.4.1 contiene los resultados correspondientes a las transiciones  $ns^2S_{1/2} \rightarrow mp^2P_{1/2,3/2}$ . Se comprueba al comparar los valores obtenidos con las medidas experimentales realizadas por otros autores, que la utilización de un potencial paramétrico mejora los valores de las probabilidades de transición obtenidas respecto a las obtenidas mediante la aproximación de Coulomb. La polarización del "core" en estas transiciones introduce una gran corrección en los valores de la probabilidad de transición, y si se tienen en cuenta efectos relativistas junto con el tamaño finito del núcleo la corrección es mayor; ahora bien, dependiendo de la transición lo que más afecta es el tener o no en cuenta la corrección al momento dipolar.

Para las transiciones al fundamental y al metaestable, es decir  $ns^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2,3/2}^0$ , al considerar todos los efectos las probabilidades de transición obtenidas están en un buen acuerdo

TABLA I.4

Tabla I.4.1 PROBABILIDADES DE TRANSICION DE LINEAS CON ORIGEN EN LOS NIVELES  $ns^2S_{1/2}$  DEL ATOMO DE TALIO.

- a :Aproximación de Coulomb  
b :Potencial paramétrico  
c :Potencial paramétrico + P. polarización del "core"  
d :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + corrección al momento dipolar  
e :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo  
f :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo + corrección al momento dipolar

Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{s}^{-1}$ )											
			Cálculos realizados en este trabajo						Experimentales			Teóricos		
			a	b	c	d	e	f	Ref. I.2	Ref. I.1	Ref. I.4	Ref. I.9	Ref. I.5	
$7s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$		3776.8	41.21	82.38	90.99	76.70	57.67	51.77	62.5 $\pm 3.1$	58.45	60.79	63.30	57.51	
	$6p^2P_{3/2}^0$	5351.9	28.96	57.90	63.95	53.90	78.45	64.85	70.5 $\pm 3.2$	62.87	65.22	76.10	75.45	
$8s^2S_{1/2} \rightarrow$	$6p^2P_{1/2}^0$	2580.9	9.02	19.95	20.63	15.15	17.11	14.34	17.8 $\pm 1.6$	17.02		18.90	17.22	
	$6p^2P_{3/2}^0$	3230.7	9.17	20.28	20.98	15.41	21.75	14.99	17.38 $\pm 1.8$	15.34		20.00	21.98	
	$7p^2P_{1/2}^0$	21805.5	4.39	4.66	4.81	4.78	2.51	2.53				3.76	3.62	
	$7p^2P_{3/2}^0$	27895.6	4.20	4.46	4.60	4.57	3.37	3.33				5.25	5.04	

continuación Tabla I.4.1  $\longrightarrow$

Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{s}^{-1}$ )										
			Cálculos realizados en este trabajo						Experimentales			Teóricos	
			a	b	c	d	e	f	Ref. I.2	Ref. I.1	Ref. I.4	Ref. I.9	Ref. I.5
$9s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$		2316.6	3.67	8.51	8.61	6.03	7.44	6.10	7.8 $\pm 1.0$	7.33		8.33	7.66
	$6p \ ^2P_{3/2}^0$	2827.0	4.04	9.36	9.48	6.64	9.39	6.03	8.0 $\pm 0.8$	7.18		8.62	9.68
	$7p \ ^2P_{1/2}^0$	11103.3	1.02	1.16	1.08	1.06	3.96	3.98				1.26	1.18
	$7p \ ^2P_{3/2}^0$	12492.0	1.43	1.49	1.52	1.49	7.37	7.14				1.46	1.40
	$8p \ ^2P_{1/2}^0$	55614.3	1.05	1.07	1.08	1.08	0.85	0.85				0.87	0.86
	$8p \ ^2P_{3/2}^0$	70155.8	1.05	1.07	1.08	1.08	1.18	1.18				1.26	1.18
$10s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$		2207.7	1.86	4.48	4.52	3.23	3.90	3.29		13.27		4.41	4.04
	$6p \ ^2P_{3/2}^0$	2666.4	2.11	5.08	5.13	3.66	5.04	3.30	5.7 $\pm 0.6$	5.07		4.52	5.37
	$7p \ ^2P_{1/2}^0$	8979.2	0.51	0.53	0.54	0.53	2.40	2.42				0.63	0.61
	$7p \ ^2P_{3/2}^0$	9866.1	0.77	0.81	0.82	0.80	4.55	4.46				0.72	0.74
	$8p \ ^2P_{1/2}^0$	25453.7	0.26	0.26	0.27	0.27	0.34	0.34				0.30	0.31
	$8p \ ^2P_{3/2}^0$	28121.5	0.39	0.39	0.39	0.39	0.34	0.34				0.33	0.35
	$9p \ ^2P_{1/2}^0$	109181.9	0.36	0.37	0.37	0.37	0.28	0.29				0.29	0.30
	$9p \ ^2P_{3/2}^0$	136184.0	0.37	0.38	0.38	0.38	0.40	0.40				0.40	0.41

continuación Tabla I.4.1

Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{s}^{-1}$ )										
			Cálculos realizados en este trabajo						Experimentales			Teóricos	
			a	b	c	d	e	f	Ref. I.2	Ref. I.1	Ref. I.4	Ref. I.9	Ref. I.5
$11s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$		2152.5	1.09	2.60	2.61	1.81	2.39	1.89	$3.1 \pm 0.6$	2.88			2.40
	$6p \ ^2P_{3/2}^0$	2586.4	1.25	3.00	3.01	2.09	2.93	1.85					3.13
	$7p \ ^2P_{1/2}^0$	8132.1	0.27	0.28	0.30	0.29	1.37	1.38					0.34
	$7p \ ^2P_{3/2}^0$	8852.9	0.44	0.42	0.47	0.45	2.56	2.50					0.41
	$8p \ ^2P_{1/2}^0$	19651.0	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14					0.16
	$8p \ ^2P_{3/2}^0$	21204.0	0.20	0.21	0.21	0.21	0.18	0.18					0.17
	$9p \ ^2P_{1/2}^0$	48169.6	0.085	0.088	0.087	0.087	0.016	0.016					0.12
	$9p \ ^2P_{3/2}^0$	52787.2	0.13	0.13	0.13	0.13	0.21	0.21					0.11
	$10p \ ^2P_{1/2}^0$	193200.3	0.15	0.14	0.14	0.14	0.12	0.12					0.12
	$10p \ ^2P_{3/2}^0$	241956.8	0.15	0.14	0.14	0.14	0.16	0.16					0.19
$12s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$		2119.6	0.69	1.68	1.67	1.07	1.52	1.16	$2.0 \pm 0.5$ $1.6 \pm 0.2$	1.78			1.54
	$6p \ ^2P_{3/2}^0$	2539.0	0.80	1.96	1.94	1.24	1.86	1.07					2.07
	$7p \ ^2P_{1/2}^0$	7681.1	0.17	0.18	0.18	0.17	0.82	0.82					0.22

continuación Tabla I.4.1  $\longrightarrow$

Transición		$\lambda(\text{\AA})$  vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{s}^{-1}$ )											
			Cálculos realizados en este trabajo						Experimentales			Teóricos		
									Ref. I.2	Ref. I.1	Ref. I.4	Ref. I.9	Ref. I.5	
Nivel Sup.	Nivel Inf.		a	b	c	d	e	f						
12s $^2\text{S}_{1/2} \rightarrow$														
	7p $^2\text{P}_{3/2}^0$	8321.0	0.27	0.28	0.28	0.27	1.47	1.42					0.26	
	8p $^2\text{P}_{1/2}^0$	17209.3	0.076	0.074	0.074	0.074	0.081	0.082					0.10	
	8p $^2\text{P}_{3/2}^0$	18388.8	0.12	0.12	0.12	0.12	0.10	0.11					0.10	
	9p $^2\text{P}_{1/2}^0$	35739.8	0.045	0.042	0.042	0.042	0.034	0.035					0.061	
	9p $^2\text{P}_{3/2}^0$	38220.5	0.073	0.069	0.069	0.069	0.016	0.016					0.059	
	10p $^2\text{P}_{1/2}^0$	80671.3	0.035	0.033	0.033	0.033	0.043	0.043					0.046	
	10p $^2\text{P}_{3/2}^0$	88082.7	0.054	0.051	0.051	0.051	0.042	0.042					0.045	
	11p $^2\text{P}_{1/2}^0$	307599.9	0.069	0.068	0.068	0.068	0.059	0.059					0.057	
	11p $^2\text{P}_{3/2}^0$	381975.5	0.072	0.071	0.071	0.071	0.076	0.076					0.078	



con las medidas experimentales, dentro del 5 % para valores de  $n$  bajos y en el caso en que no se tenga en cuenta la corrección al momento dipolar dentro de un 3 %. Cuando los valores de  $n$  van creciendo lo que más afecta es la polarización del "core", que empieza a manifestarse para  $n = 8$ , estando los valores obtenidos en un margen del 5 % respecto a los experimentales; y si se tienen en cuenta también los efectos relativistas y el tamaño finito del núcleo se mantienen; en todos los casos es mejor no tener en cuenta la corrección al momento dipolar. Todo esto ocurre salvo en el caso de la transición  $10s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$  (2207.7 Å en vacío), cuyo valor es muy bajo comparado con el obtenido experimentalmente por N.P.Penkin(ref.I.1), valor que es el único que aparece en la bibliografía, aunque es del orden del valor obtenido en los cálculos realizados por otros autores. Según P.Grudver (ref.I.35) esto se debe a la mezcla del nivel  $10s \ ^2S_{1/2}$  con el nivel  $6s^2p^2 \ ^4P_{1/2}$ , mezcla confirmada por Shimon y col (ref.I.20), y el tratamiento para realizar cálculos en este nivel tendría que ser diferente. Para la transición  $10s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{3/2}^0$  (2666.4 Å en vacío) la probabilidad de transición obtenida al considerar polarización de "core", efectos relativistas, tamaño finito del núcleo y no tener en cuenta la corrección al momento dipolar, está dentro del 5 %, en buen acuerdo con lo medido y calculado por otros autores como ya se había dicho anteriormente.

Para las transiciones  $ns \ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p \ ^2P_{1/2,3/2}^0$  al no haber valores medidos de las correspondientes probabilidades de transición en la literatura, los cálculos de este trabajo al considerar todos los efectos, es decir columnas 7 y 8 de la tabla, han aumentado los valores considerablemente respecto a las que hay calculadas por otros autores, de los que algunos aparecen recogidos en esta tabla, mientras que si solo se tiene en cuenta efectos de polarización del "core", columnas 5 y 6 de las tablas, los valores están en buen acuerdo con los calculados por otros autores, salvo en el caso de las probabilidades de transición correspondientes a las transiciones  $8s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p \ ^2P_{1/2,3/2}^0$ , que han disminuido.

Para las transiciones  $ns \ ^2S_{1/2} \rightarrow mp \ ^2P_{1/2,3/2}^0$ , donde  $m$  es

mayor que 8, los valores obtenidos para las probabilidades de transición correspondientes coinciden en todos los casos con los que hay calculados en la literatura, y como cabía esperar un tratamiento en aproximación de Coulomb es suficiente para obtener valores de las probabilidades de transición.

En conclusión, para las transiciones  $ns \ ^2S_{1/2} \rightarrow mp \ ^2P_{1/2,3/2}$ , la consideración de todas las correcciones introduce modificaciones en el valor de las probabilidades de transición, de tal manera que las aproxima a las probabilidades de transición medidas experimentalmente, siendo las diferencias entre ellas del orden del 5% para las transiciones en que  $n$  es inferior a 11 y siempre los valores están en mejor acuerdo con los experimentales si no se tiene en cuenta la corrección al momento dipolar.

En la tabla I.4.2 aparecen las transiciones que parten de los niveles  $np \ ^2P_{1/2,3/2}^0$ ; al haber pocos valores medidos para las probabilidades de transición correspondientes a dichas transiciones, la comparación la haremos fundamentalmente con los cálculos recogidos en la literatura.

Para las transiciones  $7p \ ^2P_{1/2,3/2}^0 \rightarrow 7s \ ^2S_{1/2}$ , los valores obtenidos para las probabilidades de transición si se tiene en cuenta el potencial semiempírico más un potencial de polarización del "core" y los efectos relativistas junto con el tamaño finito del núcleo, se aproximan a las experimentales, siendo esta aproximación del orden del 4 % siempre que no se tenga en cuenta la corrección al momento dipolar; si no, es del orden de un 10%.

Para las transiciones que parten de los niveles  $8p \ ^2P_{1/2,3/2}^0$ , si se tienen en cuenta todos los efectos, los cálculos de este trabajo mejoran los valores de las probabilidades de transición obtenidos, siendo del orden de los valores experimentales tanto si se tiene en cuenta la polarización en el momento dipolar como si no se tiene.

En conclusión, puede decirse que para las transiciones que parten de los niveles  $np \ ^2P_{1/2,3/2}^0$  hay que tener en cuenta efectos de polarización del "core", efectos relativistas y tamaño

Tabla I.4.2 PROBABILIDADES DE TRANSICION DE LINEAS CON ORIGEN EN LOS NIVELES  $np^2P_{1/2, 3/2}$  DEL ATOMO DE TALIO.

- a :Aproximación de Coulomb  
b :Potencial paramétrico  
c :Potencial paramétrico + P. polarización del "core"  
d :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + corrección al momento dipolar  
e :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo  
f :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo + corrección al momento dipolar

Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6\text{s}^{-1}$ )											
			Cálculos realizados en este trabajo						Exp.	Teóricos				
			a	b	c	d	e	f	Ref. I.3	Ref. I.9	Ref. I.5	Ref. I.6	Ref. I.7	
7p $^2P_{1/2}^0 \rightarrow$	7s $^2S_{1/2}$	13016.8	15.11	15.98	16.47	14.66	17.73	15.49	17.1 $\pm 0.7$	16.40	17.32	18.23	12.40	
7p $^2P_{3/2}^0 \rightarrow$	7s $^2S_{1/2}$	11516.0	21.82	23.08	23.79	21.18	22.96	20.53	23.7 $\pm 0.9$	21.10	11.06	23.56	23.94	
8p $^2P_{1/2}^0 \rightarrow$	7s $^2S_{1/2}$	6715.6	3.62	3.42	3.30	2.24	3.28	2.11		1.40	2.10	1.74		
	6d $^2D_{3/2}$	19046.9	0.78	0.76	0.93	1.01	0.099	0.14		1.36	2.37			
	8s $^2S_{1/2}$	38135.9	2.35	2.36	2.38	2.34	2.61	2.55		2.66	2.65			
8p $^2P_{3/2}^0 \rightarrow$	otros		8.21	7.98	8.05	6.96	10.31	8.82	9.2 $\pm 1.0$	7.71	4.86			

continuación Tabla I.4.2  $\longrightarrow$

Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{s}^{-1}$ )											
			Cálculos realizados en este trabajo						Exp.	Teóricos				
			a	b	c	d	e	f	Ref. I.3	Ref. I.9	Ref. I.5	Ref. I.6	Ref. I.7	
$8p \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 7s \ ^2S_{1/2}$		6551.7	3.90	3.69	3.55	2.42	6.48	4.98		3.52	2.24	4.25		
	$6d \ ^2D_{3/2}$	17784.4	0.096	0.093	0.11	0.12	0.009	0.002		0.078	0.066			
	$6d \ ^2D_{5/2}$	18972.1	0.71	0.69	0.85	0.92	0.54	0.60		0.75	0.87			
	$8s \ ^2S_{1/2}$	33390.1	3.50	3.51	3.54	3.50	3.29	3.24		3.36	1.69			
$9p \ ^2P_{1/2}^0 \rightarrow 7s \ ^2S_{1/2}$		5585.0	1.62	1.42	1.32	0.76	0.64	0.24		0.39	0.75	0.54		
	$6d \ ^2D_{3/2}$	12102.1	0.29	0.29	0.38	0.44	0.75	0.86		0.52	0.85			
	$8s \ ^2S_{1/2}$	17746.2	0.68	0.69	0.68	0.64	0.65	0.60		0.42	0.44			
	$7d \ ^2D_{3/2}$	42203.0	0.38	0.35	0.36	0.37	0.57	0.58		0.59	1.14			
	$9s \ ^2S_{1/2}$	82324.9	0.62	0.76	0.77	0.76	0.87	0.87		0.71	0.71			
	$9p \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 7s \ ^2S_{1/2}$		5529.4	1.67	1.46	1.36	0.78	2.06	1.36		1.31	0.93	1.68	
		$6d \ ^2D_{3/2}$	11841.9	0.031	0.031	0.040	0.047	0.019	0.024		0.030	0.024		
		$6d \ ^2D_{5/2}$	11958.0	0.27	0.27	0.35	0.41	0.58	0.65		0.29	0.34		
		$8s \ ^2S_{1/2}$	17192.2	0.75	0.76	0.75	0.70	1.25	1.19		0.84	0.44		
		$7d \ ^2D_{3/2}$	39198.8	0.047	0.043	0.045	0.046	0.031	0.032		0.036	0.033		
		$7d \ ^2D_{5/2}$	39785.2	0.41	0.37	0.39	0.40	0.30	0.31		0.34	0.48		
		$9s \ ^2S_{1/2}$	71617.8	0.96	0.94	0.94	0.94	0.88	0.88		0.89	0.45		

finito del núcleo.

En la tabla I.4.3 aparecen las transiciones que parten de los niveles  $nd\ ^2D_{3/2,5/2}$ . Comparando los valores obtenidos con los medidos por otros autores se constata que los cálculos afectan de distinta manera, según que las transiciones sean al fundamental o al metaestable.

Para las transiciones  $nd\ ^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2\ P_{1/2}^0$  se comprueba que hay que tener en cuenta, además de la polarización del "core", la corrección al momento dipolar para que los valores de las probabilidades de transición se diferencien de los que hay medidos por otros autores en menos de un 5%; si se tienen en cuenta además los efectos relativistas y el tamaño finito del núcleo, los valores se mantienen.

Para las transiciones  $nd\ ^2D_{3/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{3/2}^0$ , los valores obtenidos para las correspondientes probabilidades de transición que más se aproximan a los valores experimentales obtenidos por otros autores, son cuando no se considera la polarización en el momento dipolar, mientras que a las probabilidades de transición que provienen de las transiciones  $nd\ ^2D_{5/2} \rightarrow 6p^2\ P_{3/2}^0$  parece que al no tener en cuenta la polarización en el momento dipolar, los valores obtenidos son los que más se aproximan a los obtenidos experimentalmente por otros autores, ya que solo se diferencian con ellos en un 5%.

Para las restantes transiciones, al no haber valores experimentales en la literatura, la comparación solo puede realizarse con los valores teóricos recogidos en ella, parte de los cuales aparecen en la tabla.

Por tanto, para las transiciones desde los niveles  $nd\ ^2D_{3/2,5/2}$  hay que tener en cuenta todos los efectos para el cálculo de las probabilidades de transición, y tener en cuenta que la polarización en el momento dipolar depende de la transición concreta. Lo que si está claro es que los valores obtenidos en este trabajo se aproximan a los valores experimentales recogidos de la literatura mucho más que los

Tabla I.4.3 PROBABILIDADES DE TRANSICION DE LINEAS CON ORIGEN EN LOS NIVELES  $nd\ ^2D_{3/2, 5/2}$  DEL ATOMO DE TALIO.

- a :Aproximación de Coulomb  
b :Potencial paramétrico  
c :Potencial paramétrico + P. polarización del "core"  
d :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + corrección al momento dipolar  
e :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo  
f :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo + corrección al momento dipolar

Transición		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 s^{-1}$ )											
			Cálculos realizados en este trabajo						Experimentales				Teóricos	
Nivel Sup.	Nivel Inf.		a	b	c	d	e	f	Ref. I.2	Ref. I.1	Ref. I.4	Ref. I.3	Ref. I.9	Ref. I.5
$6d\ ^2D_{3/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2}^0$		2768.7	140.0	235.9	225.4	147.7	165.2	101.7	126.2 $\pm 10.0$	126.2	147.0		121.0	173.6
	$6p\ ^2P_{3/2}^0$	3530.4	13.51	22.77	21.75	14.25	27.98	18.46	22.0 $\pm 2.3$	19.26			21.00	27.83
	$7p\ ^2P_{1/2}^0$	51071.5	0.44	0.43	0.47	0.45	0.42	0.40				0.59 $\pm 0.08$	0.44	0.44
	$7p\ ^2P_{3/2}^0$	104515.4	0.010	0.009	0.011	0.010	0.010	0.009					0.012	0.010
$6d\ ^2D_{5/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{3/2}^0$		3520.2	81.74	137.7	131.6	86.23	156.6	105.5	124.2 $\pm 13.0$	111.2	132.8		124.0	163.6
	$7p\ ^2P_{3/2}^0$	96265.2	0.078	0.076	0.085	0.080	0.080	0.075					0.091	0.075

continuación Tabla I.4.3  $\longrightarrow$

Transición		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{s}^{-1}$ )											
			Cálculos realizados en este trabajo						Experimentales				Teóricos	
			a	b	c	d	e	f	Ref. I.2	Ref. I.1	Ref. I.4	Ref. I.3	Ref. I.9	Ref. I.5
7d $^2D_{3/2} \rightarrow$ 6p $^2P_{1/2}^0$		2380.3	49.54	90.12	84.48	45.38	66.74	34.18	44.0 $\pm 5.0$	44.73	52.98		43.70	71.22
	6p $^2P_{3/2}^0$	2922.4	5.35	9.74	9.13	4.90	10.19	5.51	7.6 $\pm 0.8$	6.87			6.80	10.62
	7p $^2P_{1/2}^0$	12736.4	7.58	7.88	8.29	8.31	1.66	1.73					5.30	5.09
	7p $^2P_{3/2}^0$	14597.9	1.01	1.05	1.10	1.14	0.43	0.43					1.30	1.31
	8p $^2P_{1/2}^0$	155449.2	0.070	0.069	0.070	0.069	0.069	0.068					0.070	0.070
	8p $^2P_{3/2}^0$	369552.3	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001					0.001	0.001
7d $^2D_{5/2} \rightarrow$ 6p $^2P_{3/2}^0$		2919.2	32.23	58.63	54.96	29.52	60.77	33.52	42.3 $\pm 5.0$	38.09	41.75		41.20	63.14
	7p $^2P_{3/2}^0$	14518.2	6.14	6.38	6.72	6.73	2.41	2.41					7.60	7.55
	8p $^2P_{3/2}^0$	324465.5	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009					0.012	0.030
8d $^2D_{3/2} \rightarrow$ 6p $^2P_{1/2}^0$		2238.5	23.16	42.87	39.57	19.59	32.58	15.47	18.7 $\pm 3.0$	19.30			20.50	35.47
	6p $^2P_{3/2}^0$	2711.5	2.61	4.82	4.45	2.20	4.80	2.36	3.7 $\pm 0.4$	3.20			3.05	5.12
	7p $^2P_{1/2}^0$	9512.3	4.09	4.02	4.18	4.11	3.56	3.58					3.20	3.10
	7p $^2P_{3/2}^0$	10513.6	0.61	0.60	0.62	0.61	0.86	0.84					0.67	0.70
	8p $^2P_{1/2}^0$	30261.8	1.33	1.31	1.33	1.34	0.79	0.80					0.86	0.86

continuación Tabla I.4.3



Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{s}^{-1}$ )											
			Cálculos realizados en este trabajo						Experimentales				Teóricos	
			a	b	c	d	e	f	Ref. I.2	Ref. I.1	Ref. I.4	Ref. I.3	Ref. I.9	Ref. I.5
$8d \ ^2D_{3/2} \rightarrow$														
	$8p \ ^2P_{3/2}^0$	34108.7	0.18	0.18	0.19	0.19	0.24	0.24					0.24	0.25
	$5f \ ^2F_{5/2}^0$	42477.2	0.10											
	$9p \ ^2P_{1/2}^0$	342814.3	0.018	0.018	0.018	0.019	0.018	0.018					0.019	0.018
	$9p \ ^2P_{3/2}^0$	980252.3	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002					0.003	0.002
$8d \ ^2D_{5/2} \rightarrow$	$6p \ ^2P_{3/2}^0$	2710.0	15.66	28.96	26.76	13.25	28.73	14.45	17.0 $\pm 2.0$	15.14			18.70	30.64
	$7p \ ^2P_{3/2}^0$	10491.4	3.66	3.59	3.74	3.67	4.91	4.82					4.10	4.12
	$8p \ ^2P_{3/2}^0$	33876.5	1.14	1.12	1.14	1.12	1.36	1.37					1.42	1.41
	$5f \ ^2F_{5/2}^0$	42117.7	0.005											
	$5f \ ^2F_{7/2}^0$	42117.7	0.10											
	$9p \ ^2P_{3/2}^0$	768053.8	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002					0.003	0.002
$9d \ ^2D_{3/2} \rightarrow$	$6p \ ^2P_{1/2}^0$	2169.3	12.63	24.23	22.48	10.26	18.75	8.32	9.8 $\pm 2.2$	9.92			11.20	20.13
	$6p \ ^2P_{3/2}^0$	2610.6	1.45	2.78	2.55	1.18	2.68	1.22	1.9 $\pm 0.2$	1.70			1.64	2.86
	$7p \ ^2P_{1/2}^0$	8376.2	2.40	2.36	2.44	2.36	3.27	3.20					1.93	1.90

continuación Tabla I.4.3  $\longrightarrow$



Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{s}^{-1}$ )											
			Cálculos realizados en este trabajo						Experimentales				Teóricos	
			a	b	c	d	e	f	Ref. I.2	Ref. I.1	Ref. I.4	Ref. I.3	Ref. I.9	Ref. I.5
$9d \ ^2D_{3/2} \rightarrow$														
	$7p \ ^2P_{3/2}^0$	9142.9	0.36	0.36	0.38	0.36	0.76	0.74					0.40	0.40
	$8p \ ^2P_{1/2}^0$	21139.9	0.83	0.84	0.85	0.86	0.68	0.69					0.62	0.62
	$8p \ ^2P_{3/2}^0$	22947.9	0.13	0.13	0.13	0.13	0.15	0.15					0.15	0.15
	$5f \ ^2F_{5/2}^0$	26454.3	0.042											
	$9p \ ^2P_{1/2}^0$	58220.7	0.37	0.38	0.38	0.39	0.18	0.19					0.225	0.82
	$9p \ ^2P_{3/2}^0$	65104.2	0.053	0.054	0.055	0.055	0.062	0.062					0.069	0.071
	$6f \ ^2F_{5/2}^0$	78431.4	0.076											
	$10p \ ^2P_{1/2}^0$	628143.8	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006						0.020
	$10p \ ^2P_{3/2}^0$	1821546.	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000						0.000
$9d \ ^2D_{5/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$		2609.8	8.705	16.70	15.32	7.07	16.14	7.59	10.0 $\pm 1.0$	9.14			10.10	17.17
	$7p \ ^2P_{3/2}^0$	9133.1	2.22	2.19	2.26	2.18	4.43	4.29					2.35	2.38
	$8p \ ^2P_{3/2}^0$	22885.9	0.785	0.79	0.81	0.81	0.90	0.90					0.89	0.90
	$5f \ ^2F_{5/2}^0$	26372.0	0.002											

continuación Tabla I.4.3  $\longrightarrow$

Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{s}^{-1}$ )											
			Cálculos realizados en este trabajo						Experimentales				Teóricos	
			a	b	c	d	e	f	Ref. I.2	Ref. I.1	Ref. I.4	Ref. I.3	Ref. I.9	Ref. I.5
9d $^2D_{5/2} \rightarrow$														
	5f $^2F_{7/2}^0$	26370.0	0.041											
	9p $^2P_{3/2}^0$	64607.8	0.33	0.33	0.34	0.34	0.34	0.35					0.39	0.42
	6f $^2F_{5/2}^0$	77712.1	0.004											
	6f $^2F_{7/2}^0$	77712.1	0.075											
	10p $^2P_{3/2}^0$	1499268.	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001						0.001

obtenidos mediante cálculos realizados por otros autores que han utilizado modelos simples, como en este trabajo {J.Migdalek (ref.I.6), D.V.Neuffer y E.D.Commins (ref.I.7), P.f.Gruzdev (ref.I.35), E.M.Anderson (ref.I.5)...}. Los valores obtenidos por Anderson junto con los de Bardsley (ref.I.9) son los que aparecen en la tabla I.4.3, por ser de los más extensos.

P.F. Gruzdev (ref.I.35), que utilizó el método del defecto cuántico de Burger y Seaton (ref.I.36), obtuvo resultados en razonable concordancia con los de Gallagher (ref.I.2) para la serie ns  $^2S_{1/2}$ , pero para las series difusas (nd  $^2D_{3/2,5/2}$ ) la diferencia era grande, achacándolo a la no consideración de los efectos de la interacción de configuraciones. Bhalla (ref.I.8), que utilizó el modelo relativista de Hartree-Fock-Slater, obtuvo para las transiciones  $6d \ ^2D_{3/2,5/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$  excelentes acuerdos con las medidas realizadas por los otros autores estando, por tanto, en desacuerdo con la hipótesis de Gruzdev. Ante este desacuerdo Gruzdev y Sherstyuk (ref.I.37) realizaron otros cálculos, alegando que los primeros resultados eran erróneos debido a un factor de normalización incorrecto. D.V.Neuffer y col (ref.I.7) que realizaron sus cálculos con el fin de estudiar los efectos de no conservación de la paridad, han obtenido valores para las probabilidades de transición que se alejan de las medidas experimentales más que las calculadas en este trabajo. La no conservación de la paridad no debe afectarlas.

En la tabla I.5 se presentan las correspondientes probabilidades de transición, donde se comparan los valores obtenidos en este trabajo con parte de los recogidos de la literatura, apareciendo los de Gruzdev corregidos y sin corregir, pudiendo apreciarse lo aquí expuesto.

#### I.5.4 Propiedades de las fuerzas de línea calculadas

Existe una regularidad de las fuerzas de oscilador, es decir de las fuerzas de línea (ya que como es sabido, expresión [I.4],  $S_{ij} \propto \lambda g f_{ij} \propto \lambda^3 g_i A_{ij}$ ) que es :

$$\log S_{ij} \propto a + \frac{1}{n}$$

TABLA I.5

PROBABILIDADES DE TRANSICION DE LAS LINEAS QUE CORRESPONDEN A LAS TRANSICIONES  
 $6d\ ^2D_{3/2,5/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2,3/2}^0$  DEL ATOMO DE TALIO.

C :Potencial paramétrico + Potencial de polarización del "core"  
d :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + corrección al momento dipolar  
e :Potencial paramétrico + P. polarización del "core"+ efectos relativistas y tamaño finito del núcleo  
f :Potencial paramétrico + P. polarización del "core"+ efectos relativistas y tamaño finito del núcleo + corrección al momento dipolar

finito del núcleo + corrección al momento dipolo.																	
Probabilidades de transición ( $\times 10^6 s^{-1}$ )																	
Transición Nivel Sup.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Cálculos realizados en este trabajo					Experimentales					Teóricos				
			c	d	e	f	Ref. I.2	Ref. I.1	Ref. I.4	Ref. I.7	Ref. I.8	Ref. I.9	Ref. I.35	Ref. I.37			
$6d\ ^2D_{3/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2}^0$	2768.7	225.4	147.7	165.2	101.7	126.0 $\pm 1.0$	126.2	147.0	160.4	126.2	121.0						
$6p\ ^2P_{3/2}^0$	3530.4	21.75	14.25	27.98	18.46	22.0 $\pm 2.3$	19.26		28.8	21.4	21.00						
$6d\ ^2D_{5/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{3/2}^0$	3520.2	131.6	86.23	156.6	105.5	124.0 $\pm 13.0$	111.2	132.8	163.0	124.0	124.0	215.3	136.4				

"el logaritmo de la fuerza de línea es proporcional al inverso del número cuántico principal del nivel"; la representación gráfica de esta relación tiene como pendiente, para varios átomos, aproximadamente un valor proporcional al número de fila que ocupa en el Sistema Periódico, lo que se verifica principalmente para  $n$  no muy grandes. Esta regularidad ya fué observada experimentalmente por J.Terpstra y S.A.Smit en el año 1954 (ref.I.38) para la Plata. G.Pichler (ref.I.39) ha comprobado esta regularidad para el Cobre (Cu I) y también para la Plata (Ag I) más recientemente, utilizando las fuerzas de línea calculadas mediante la aproximación de Coulomb. En este trabajo se ha comprobado dicha regularidad para el Talio (Tl I) utilizando las fuerzas de línea obtenidas según los distintos cálculos efectuados.

Pero al ser:

$$g f_{1,j} \propto \frac{1}{(n^*)^3} \quad \text{y}$$

$$\lambda \propto \left[ (Z^*)^2 R \left( \frac{1}{(n_0^*)^2} - \frac{1}{(n^*)^2} \right) \right]^{-1}$$

donde  $R$  es la constante de Rydberg, nos queda que:

$$\log S_{1,j} \propto K + \frac{1}{n^*}$$

, relación que aparece representada, como ejemplo, para las series:  $ns \ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$ ,  $ns \ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$ ,  $np \ ^2P_{1/2}^0 \rightarrow 7s \ ^2S_{1/2}$ ,  $np \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 7s \ ^2S_{1/2}$ ,  $nd \ ^2D_{3/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$  y  $nd \ ^2D_{5/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$  en las figuras I.6, I.7, I.8, I.9, I.10 y I.11 respectivamente; se puede apreciar que, para todas las series representadas, la regularidad de las fuerzas de línea obtenidas en estos cálculos al tener en cuenta todas las correcciones, casos (e) y (f) en las figuras, es mayor, acercándose a la que presentan las fuerzas de línea experimentales tomadas de la literatura, que aparecen representadas también en dichas figuras. Al representar los valores del  $\lg S_{1,j}$  en función del inverso del número cuántico principal efectivo, en lugar de en función del inverso del número cuántico principal, en las rectas que aparecen la pendiente no cambia según los niveles de partida, como ocurre

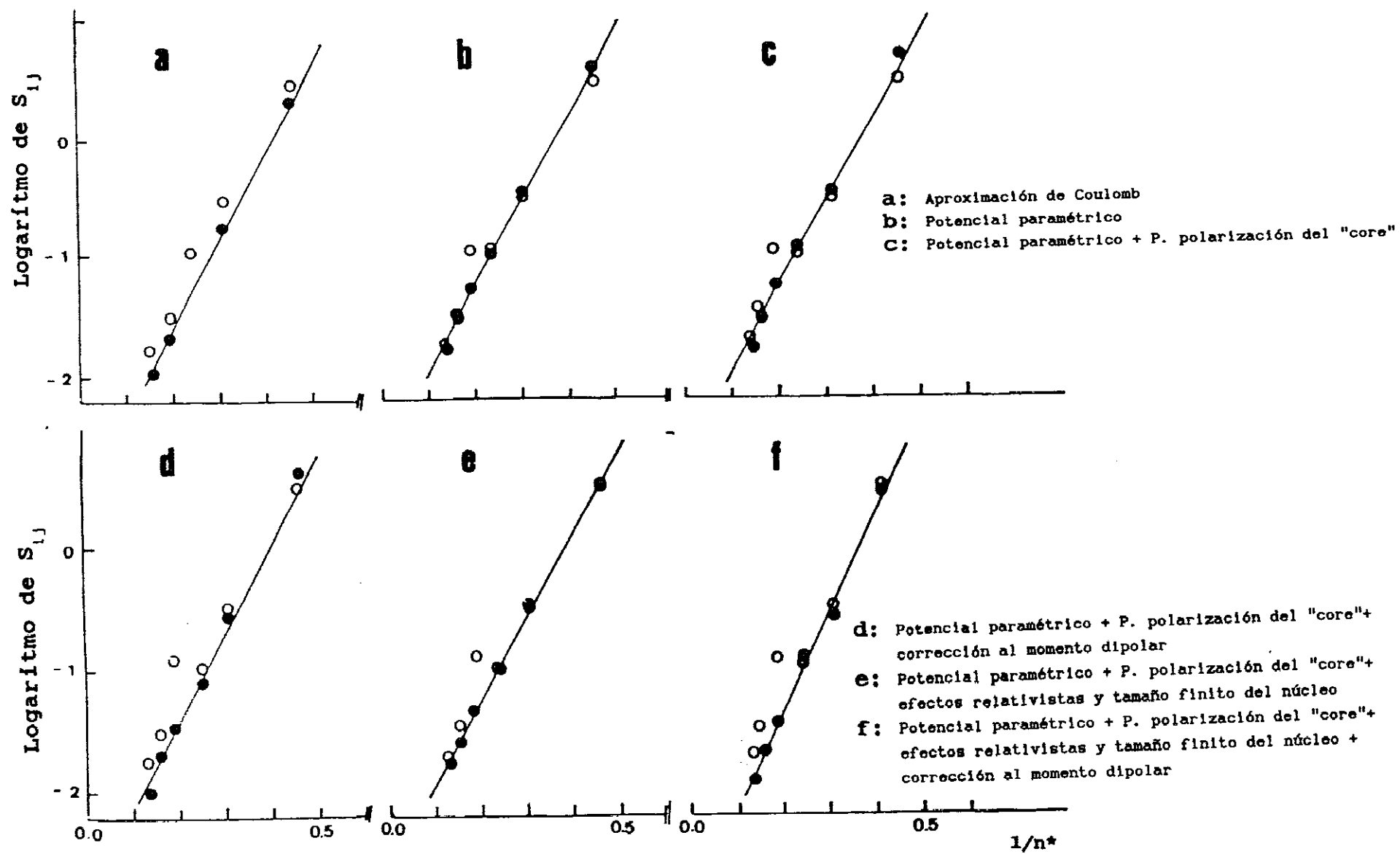


FIGURA I.6 Representación del logaritmo de  $S_{1j}$  en función del inverso del número cuántico efectivo ( $n^*$ ) para la serie  $ns^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$

$\begin{cases} \bullet S_{1j} & \text{fuerzas de línea calculadas en este trabajo} \\ \circ S_{1j} & \text{fuerzas de línea experimentales (ref.I.1)} \end{cases}$

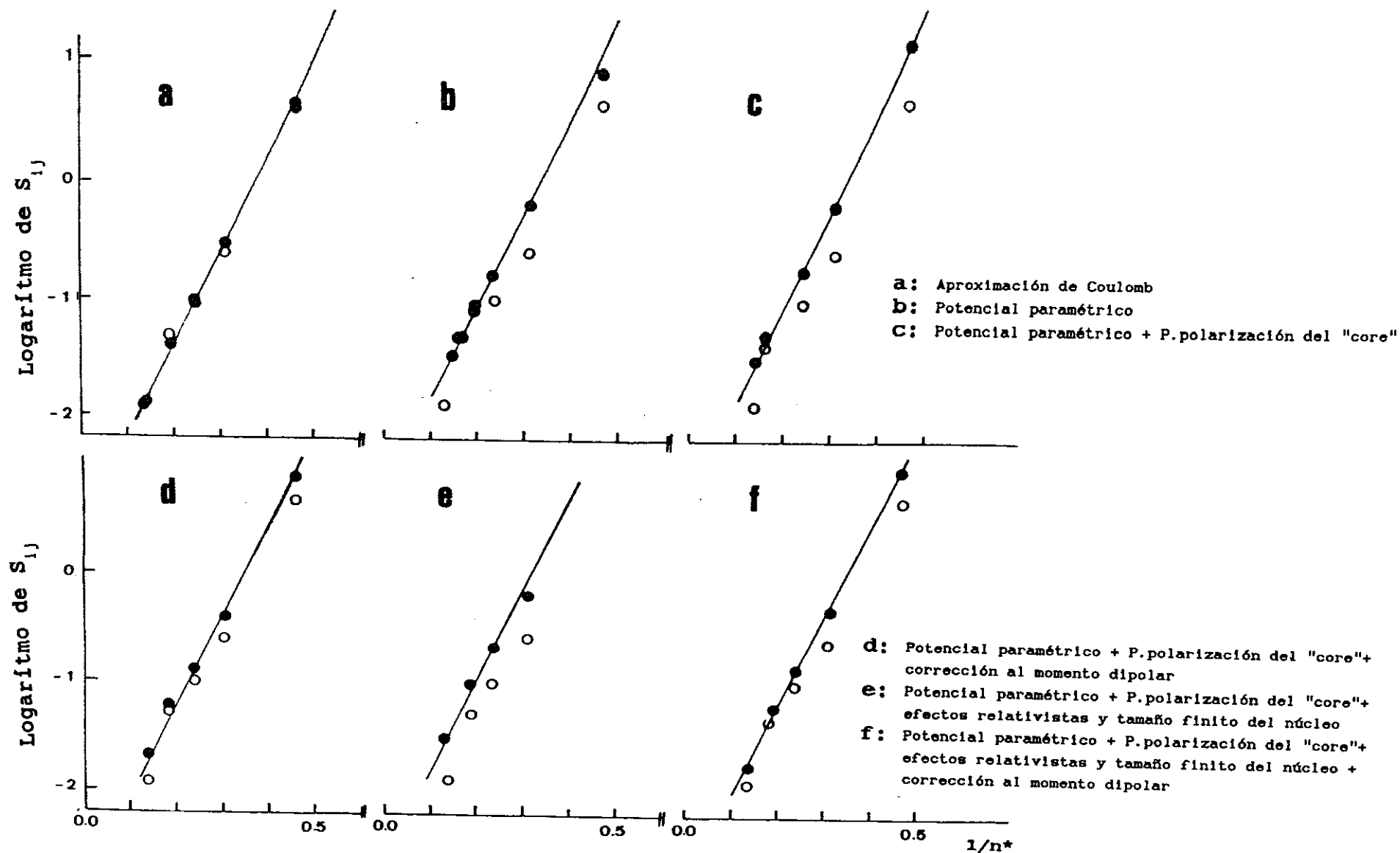


FIGURA I.7 Representación del logaritmo de  $S_{ij}$  en función del inverso del número cuántico efectivo ( $n^*$ ) para la serie  $ns^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P^0_{3/2}$

$\bullet$ $S_{ij}$	fuerzas de línea calculadas en este trabajo
$\circ$ $S_{ij}$	fuerzas de línea experimentales (ref.I.1)

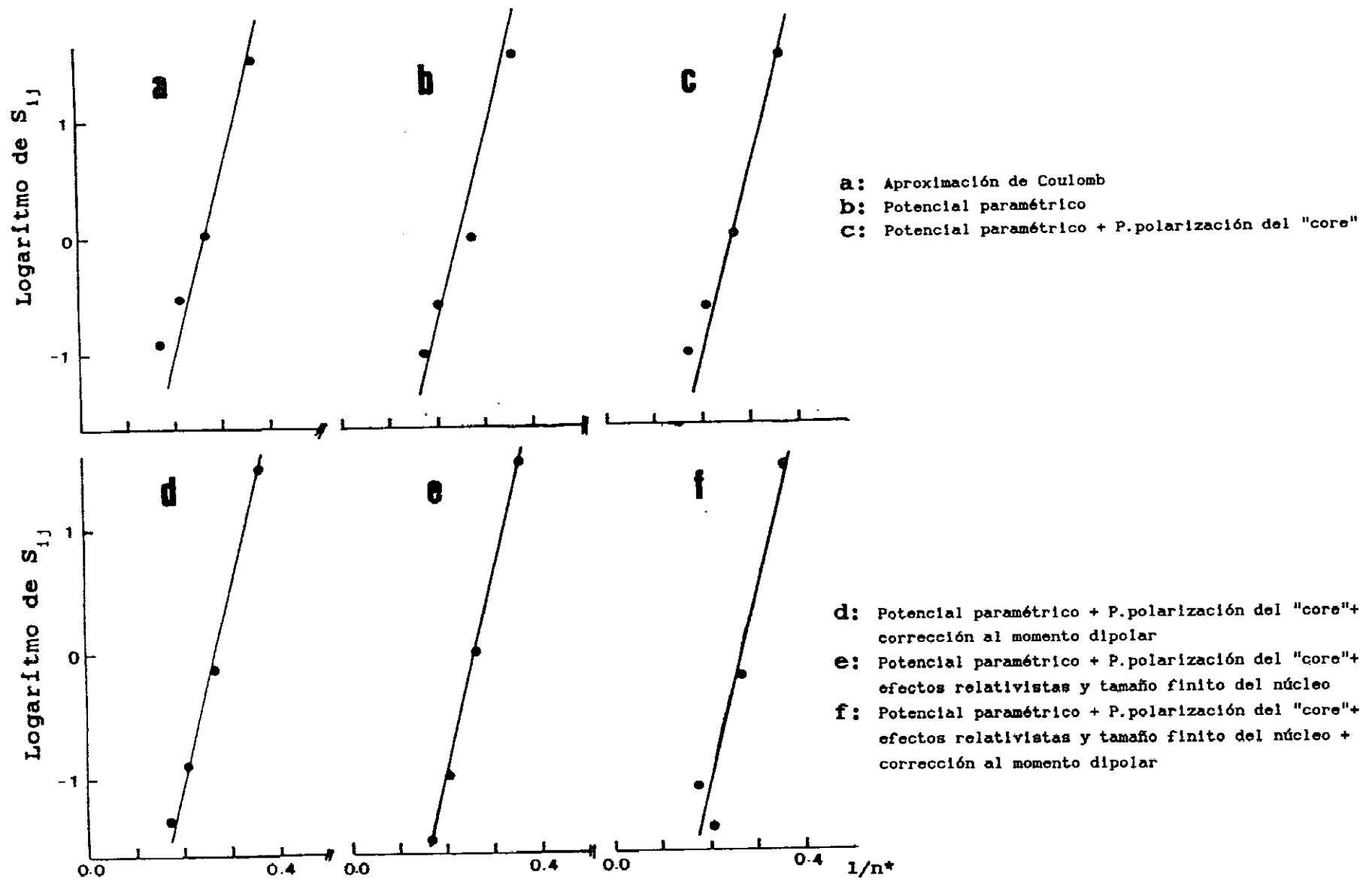


FIGURA I.8 Representación del logaritmo de  $S_{1j}$  en función del inverso del número cuántico efectivo ( $n^*$ ) para la serie  $np \ ^2P_{1/2}^0 \rightarrow 7s \ ^2S_{1/2}$  [  $S_{1j}$  fuerzas de línea calculadas en este trabajo ]



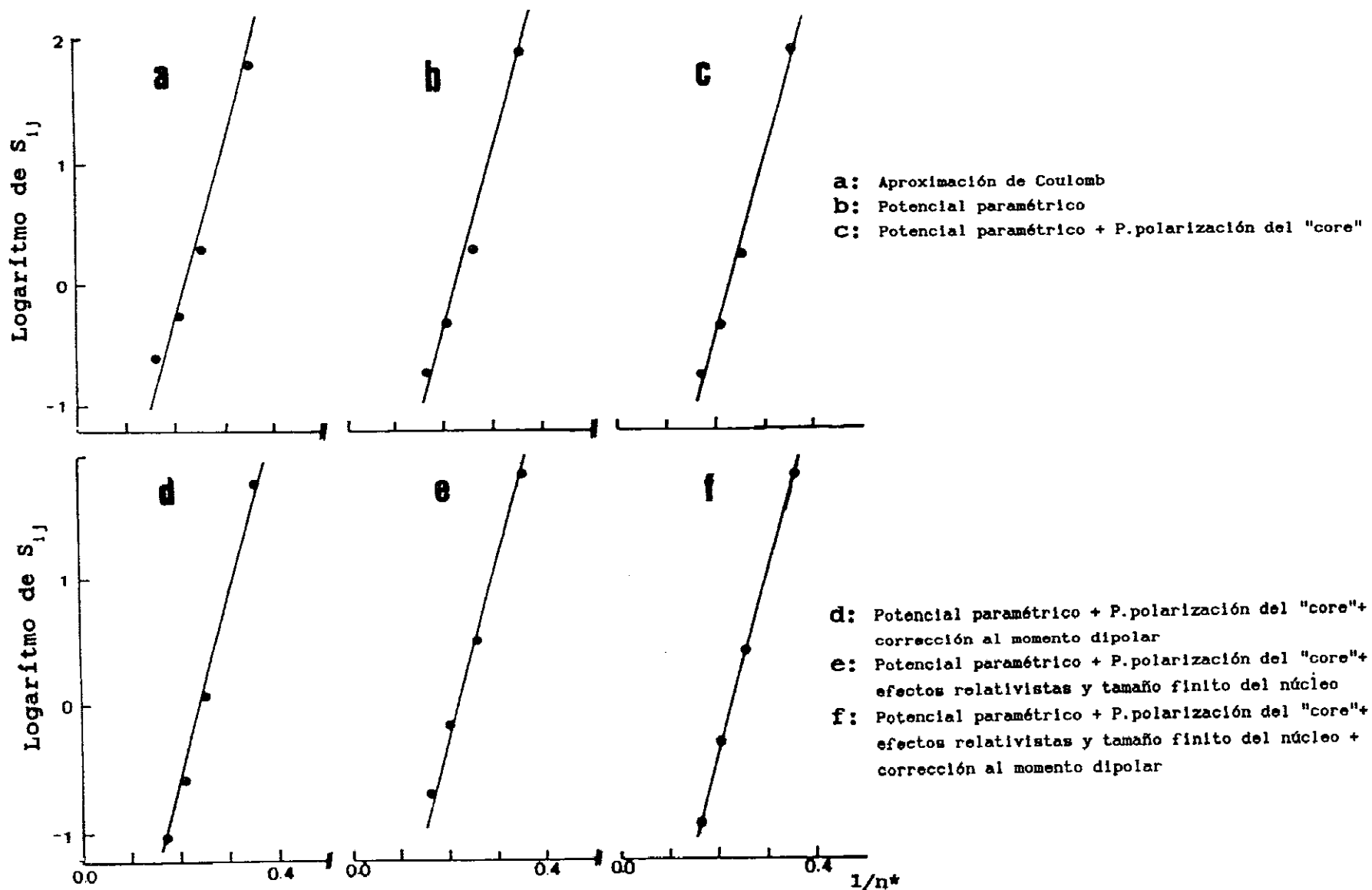


FIGURA I.9 Representación del logaritmo de  $S_{1j}$  en función del inverso del número cuántico efectivo ( $n^*$ ) para la serie  $np \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 7s \ ^2S_{1/2}$  ( $S_{1j}$  fuerzas de línea calculadas en este trabajo)

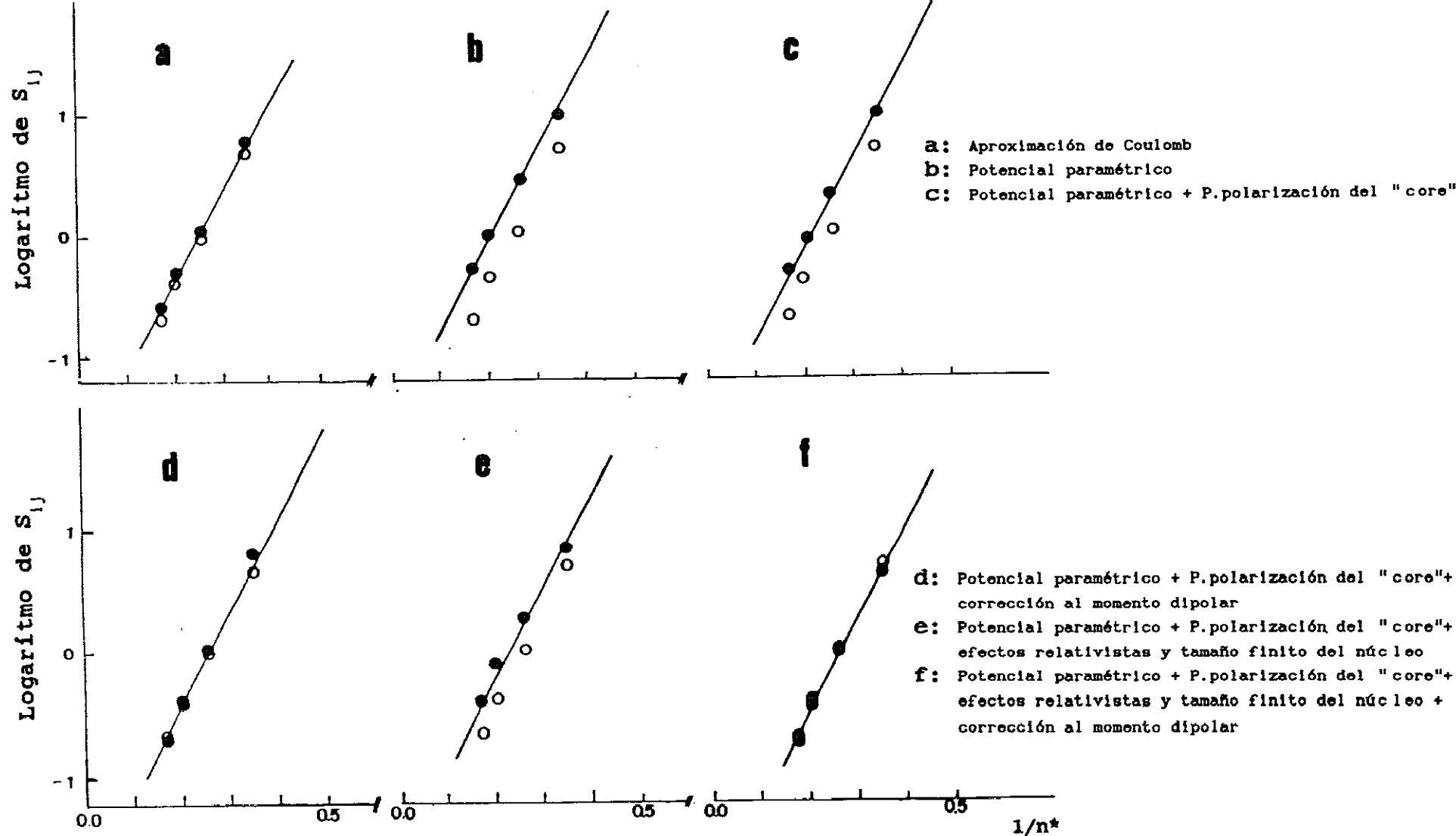


FIGURA I.10 Representación del logaritmo de  $S_{1j}$  en función del inverso del número cuántico efectivo ( $n^*$ ) para la serie  $nd\ ^2D_{3/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2}$

$\begin{pmatrix} \cdot S_{1j} & \text{fuerzas de línea calculadas en este trabajo} \\ 0 S_{1j} & \text{fuerzas de línea experimentales (ref.I.1)} \end{pmatrix}$

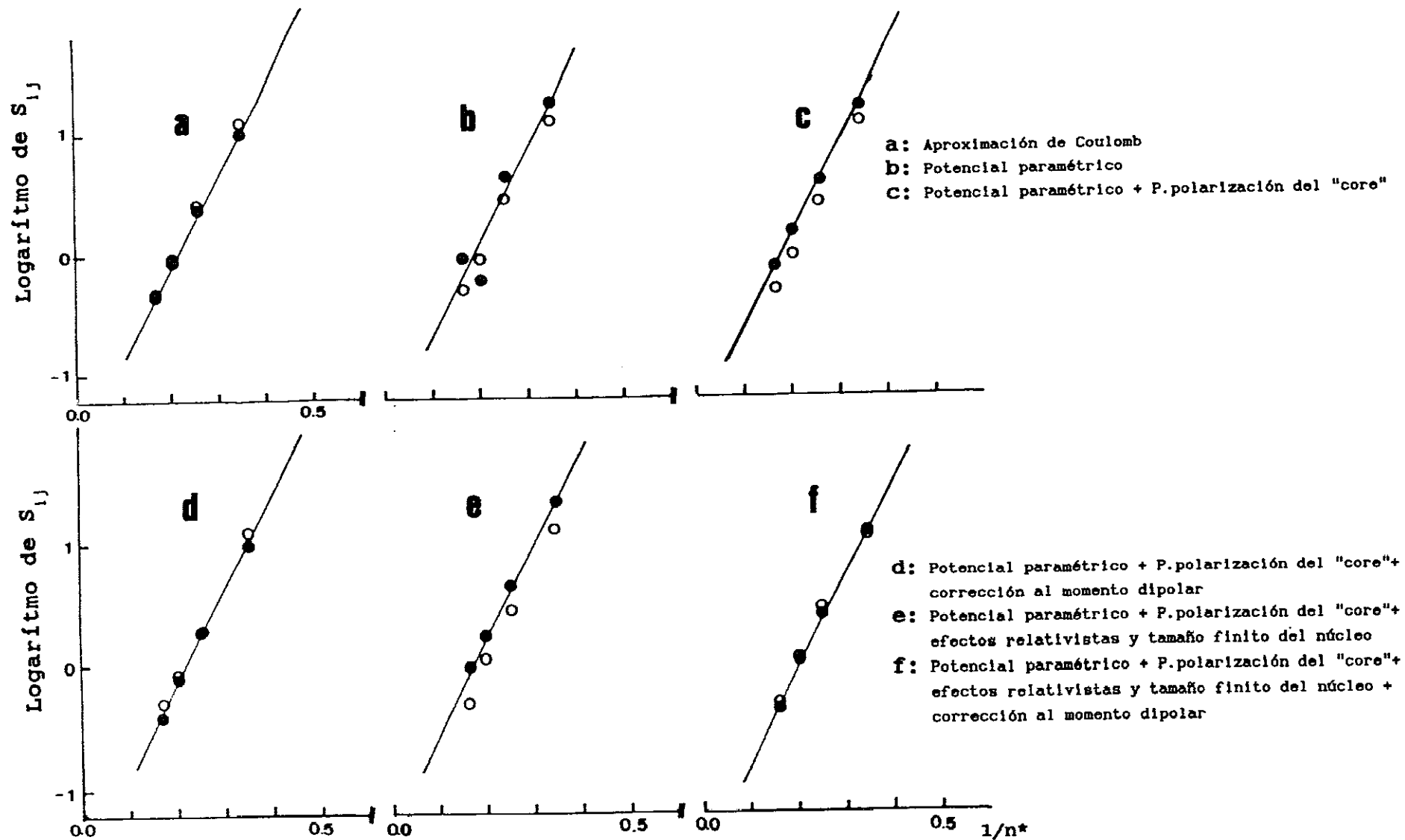


FIGURA I.11 Representación del logaritmo de  $S_{1j}$  en función del inverso del número cuántico efectivo  $(n^*)$  para la serie  $nd^2D_{5/2} \rightarrow 6p^2P_{3/2}^0$

$\begin{pmatrix} \cdot S_{1j} & \text{fuerzas de línea calculadas en este trabajo} \\ 0 S_{1j} & \text{fuerzas de línea experimentales (ref.I.1)} \end{pmatrix}$

si la representación es en función de  $\frac{1}{n}$ , ya que solo depende de  $n_0^*$ .

En las figuras resultantes aparecen los valores obtenidos al utilizar las fuerzas de línea calculadas en este trabajo, junto con las fuerzas de línea experimentales recogidas en la literatura como ya se ha dicho anteriormente, mereciendo destacar que todas siguen esta regularidad salvo la correspondiente a la transición  $10s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$ , que se aleja bastante de ella; el valor de la fuerza de línea correspondiente a dicha transición es el único que hay medido, por N.P.Penkin (ref.I.1), existiendo para las restantes fuerzas de línea medidas realizadas por otros autores (ref.I.2, I.3 y I.4). Se han recogido los valores de N.P.Penkin por ser más extensos.

## I.6 VIDAS MEDIAS. RESULTADOS

Conocidas todas las probabilidades de transición que provienen de un nivel, aplicando la expresión [I.5] se obtiene la vida media de dicho nivel.

En la tabla I.6 se muestran las vidas medias obtenidas de la suma de las probabilidades de transición calculadas en cada uno de los casos aquí estudiados. En la segunda columna aparecen los valores correspondientes a los cálculos realizados en aproximación de Coulomb, en la tercera columna los valores obtenidos mediante los cálculos considerando un potencial semiempírico; en la cuarta los obtenidos considerando un potencial semiempírico al que se suma un potencial de polarización del "core"; en la quinta los cálculos al tener en cuenta además la corrección al momento dipolar; en la sexta los obtenidos al tener en cuenta además efectos relativistas y el tamaño finito del núcleo, pero sin tener en cuenta la corrección al momento dipolar; y por último en la séptima columna los resultados obtenidos teniendo en cuenta todos los efectos: potencial semiempírico (Green-Sellin-Zachor) más potencial de polarización de "core", efectos relativistas, tamaño finito del núcleo y corrección al momento dipolar.

VIDAS MEDIAS DE ALGUNOS NIVELES,  $ns^2S_{1/2}$ ,  $np^2P_{1/2,3/2}$  Y  $nd^2D_{3/2,5/2}$ , DEL ATOMO DE TALIO.

- a :Aproximación de Coulomb  
 b :Potencial paramétrico  
 c :Potencial paramétrico + Potencial de polarización del "core"  
 d :Potencial paramétrico + P. polarización del "core"+ corrección al momento dipolar  
 e :Potencial paramétrico + P. polarización del "core"+efectos relativistas y tamaño finito del núcleo  
 f :Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo + corrección al momento dipolar

Nivel	Vidas medias (ns)									
	Teóricos						Experimentales			
	Cálculos realizados en este trabajo						otros		otros	
	a	b	c	d	e	f	autores	Ref.I.	autores	Ref.I.
$7s^2S_{1/2}$	14.25	7.13	6.45	7.66	7.35	8.60	7.5	5	7.6 ± 0.2	2
							7.0	6	7.7 ± 0.5	4
							7.2	9	7.65 ± 0.20	10
							7.9	16	8.1 ± 0.8	11
							7.4	22	8.7 ± 0.3	12
									7.7 ± 0.2	13
									7.65 ± 0.20	13 bis
									7.5 ± 0.2	14
									7.55 ± 0.08	15
									6.3 ± 0.7	16
									6.9 ± 1.0	16
									6.3 ± 0.7	16 bis
									6.9 ± 1.0	16 bis
									7.4 ± 0.4	17
									8.3 ± 0.6	17 bis
									7.4 ± 0.5	20
									7.61 ± 0.16	75

continuación Tabla I.6 →

Nivel	Vidas medias (ns)									
	Teóricos						Experimentales			
	Cálculos realizados en este trabajo						otros		otros	
	a	b	c	d	e	f	autores	Ref.I.	autores	Ref.I.
$8s \ ^2S_{1/2}$	37.3	20.3	19.6	25.1	22.3	28.4	20.9	5	23 ± 4	4
							20.9	9	22 ± 2	16
							20.0	16	19 ± 2	16
							21.8	22	20 ± 3	20
$9s \ ^2S_{1/2}$	81.6	44.1	43.8	57.5	33.1	39.6	45.5	5	40 ± 10	16
							46.0	9	43 ± 4	20
							44.0	16		
							49.1	22		
$10s \ ^2S_{1/2}$	150.8	81.3	80.5	103.8	58.0	67.4	82.4	5	31 ± 3	20
							86.1	9		
							90.0	22		
$11s \ ^2S_{1/2}$	256.7	140.1	138.4	182.6	99.2	118.4	139.9	5		
							158.0	22		
$12s \ ^2S$	404.2	216.1	217.5	305.1	163.4	202.7	248.0	22		
$7p \ ^2P^0_{1/2}$	66.2	62.4	60.7	68.2	56.4	64.6	57.7	5	58.4	3
							61.0	9	61.9	49
							54.8	6	63.1 ± 1.7	50
							80.6	7		
$7p \ ^2P^0_{3/2}$	45.8	43.3	42.0	47.2	43.6	48.7	45.1	5	42.2	3
							47.4	9	48.4	49
							42.4	6	48.6 ± 1.3	50
							41.8	7		
$8p \ ^2P^0_{1/2}$	148.2	152.9	151.3	178.9	167.0	208.3	140.4	5	184.1 ± 4.4	50
							184.5	9		

continuación Tabla I.6 →

Nivel	Vidas medias (ns)										
	Teóricos								Experimentales		
	Cálculos realizados en este trabajo						otros		otros		
	a	b	c	d	e	f	autores	Ref.I.	autores	Ref.I.	
8p $^2P^0_{3/2}$	121.9	125.3	124.2	143.7	96.9	113.4	116.6	5	108.7 ± 0.1	3	
							129.7	9	127.7 ± 4.9	50	
									123 ± 7	51	
9p $^2P^0_{1/2}$	278.5	284.9	284.9	336.7	287.4	317.5	257.1	5	391.1 ± 21.8	50	
							380.2	9			
9p $^2P^0_{3/2}$	241.7	258.1	258.1	300.9	195.3	224.9	370.8	5	273.6 ± 13.5	50	
							267.7	9	16.4 ± 1.5	20	
									265 ± 14	16	
6d $^2D_{3/2}$	6.5	3.9	4.0	6.2	5.2	8.3	4.95	5	6.2 ± 1.0	2	
							7.02	9	6.8 ± 0.5	4	
							7.2	16	6.9 ± 0.4	10	
									6.7 ± 1.0	11	
									6.1 ± 0.7	16 bis	
									6.9 ± 0.5	17 bis	
									5.2 ± 0.8	19	
									6.8 ± 0.4	19 bis	
6d $^2D_{5/2}$	12.2	7.3	7.6	11.6	6.4	9.5	6.1	5	7.6 ± 0.5	4	
							8.1	9	6.5 ± 0.7	16	
							8.5	16	7.2 ± 0.6	20	
7d $^2D_{3/2}$	15.7	9.2	9.7	16.7	12.6	23.8	11.3	5	16 ± 4	4	
							17.5	9	13 ± 2	16	
							13	16	16.0 ± 1.3	20	
7d $^2D_{5/2}$	26.0	15.4	16.2	27.6	15.8	27.8	14.1	5	19 ± 4	4	
							20.5	9	16 ± 3	16	
							17	16	19.8 ± 1.5	20	

En las columnas restantes aparece una recopilación de las vidas medias existentes en la Bibliografía, tanto teóricas como experimentales para poder comparar los resultados.

En general se observa un buen acuerdo entre los resultados obtenidos en este trabajo con los existentes en la literatura, sobre todo en el caso en que se consideran todas las correcciones, excepto para algún nivel siendo el mas destacable el  $10s\ ^2S_{1/2}$ . Llegamos a la conclusión que para el Tl I, el introducir los efectos relativistas ha sido muy importante para obtener valores para las vidas medias de sus niveles, y que el acuerdo entre los valores calculados en este trabajo y los medidos por otros autores es bastante bueno.

La vida media medida del estado  $10s\ ^2S_{1/2}$  es mucho más baja que la calculada en este trabajo, siendo destacable que el valor obtenido en este cálculo al tener en cuenta todas las correcciones, 58.0 ns, es el que más se acerca al valor obtenido experimentalmente por L.L.Shimon y N.M.Erdevdi (ref.I.20),  $31 \pm 3$  ns, de todos los cálculos recogidos en la Bibliografía. Shimon y Erdevdi dan como explicación de este hecho el que este nivel está mezclado con el  $6s^2p^2\ ^4P_{1/2}$ ; ahora bien las transiciones  $6s^2p^2\ ^4P_{1/2} \rightarrow 6s\ ^2P_{1/2}^0$  (2212.0 Å en vacío) y la  $6s^2p^2\ ^4P_{1/2} \rightarrow 6s\ ^2P_{3/2}^0$  (2672.0 Å en vacío) han sido observadas por A.Filippov y Prokofiev (ref.I.40), H.E.Clearman (ref.I.41), N.A.Gatsyuk y col (ref.I.42) y W.R.S.Garton (ref.I.43), y también han sido observadas en este trabajo en las medidas que hemos realizado, y que se presentan más adelante. A.Lindgard y col (ref.I.16) han medido la vida media del nivel  $6s^2p^2\ ^4P_{1/2}$  en la transición que corresponde a 2212.0 Å, obteniendo un valor de  $40 \pm 10$  ns.

En las figuras I.12, I.13, I.14, I.15 y I.16 se muestra la representación logarítmica de las vidas medias de los niveles estudiados, ( $\tau$ ), frente al número cuántico principal efectivo de cada nivel. Como puede observarse en las gráficas correspondientes a cada serie ( $ns\ ^2S_{1/2}$ ,  $np\ ^2P_{1/2}$ ,  $np\ ^2P_{3/2}$ ,  $nd\ ^2D_{3/2}$  y  $nd\ ^2D_{5/2}$ ), y teniendo en cuenta en cada caso las vidas medias obtenidas según los cálculos realizados en este trabajo, y



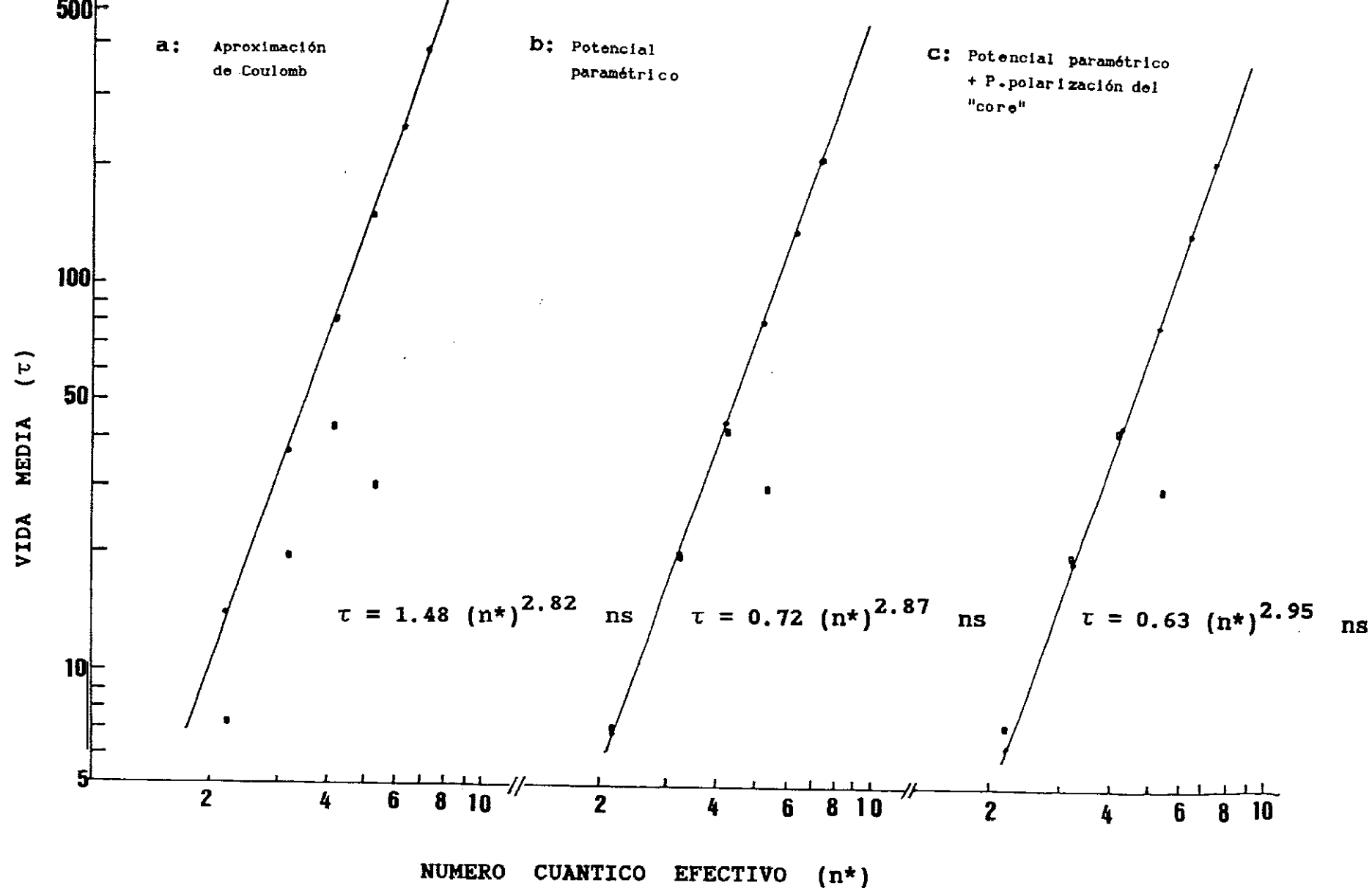
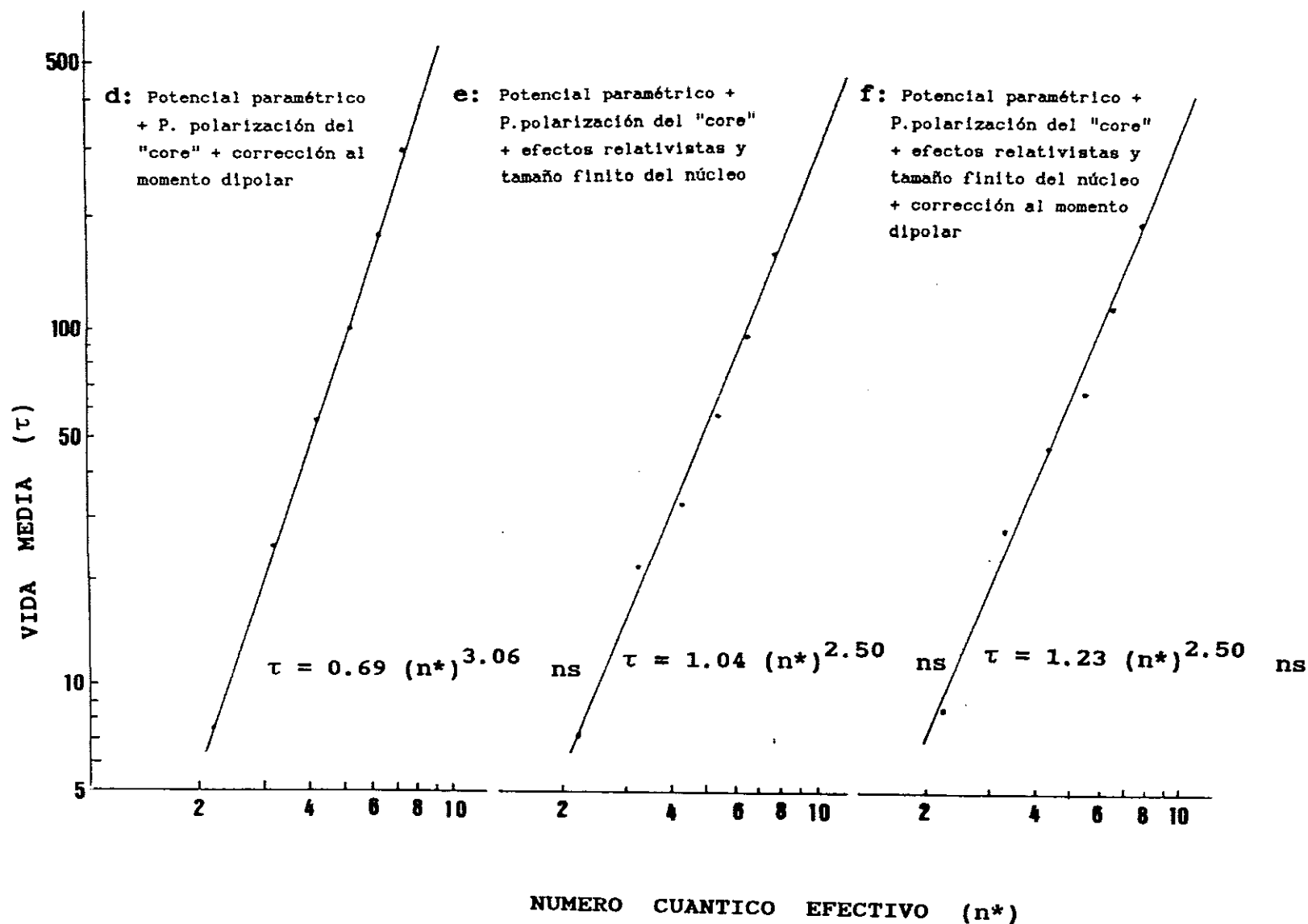


FIGURA I.12 Vidas medias de los niveles  $ns \ ^2S_{1/2}$  frente al número cuántico principal efectivo



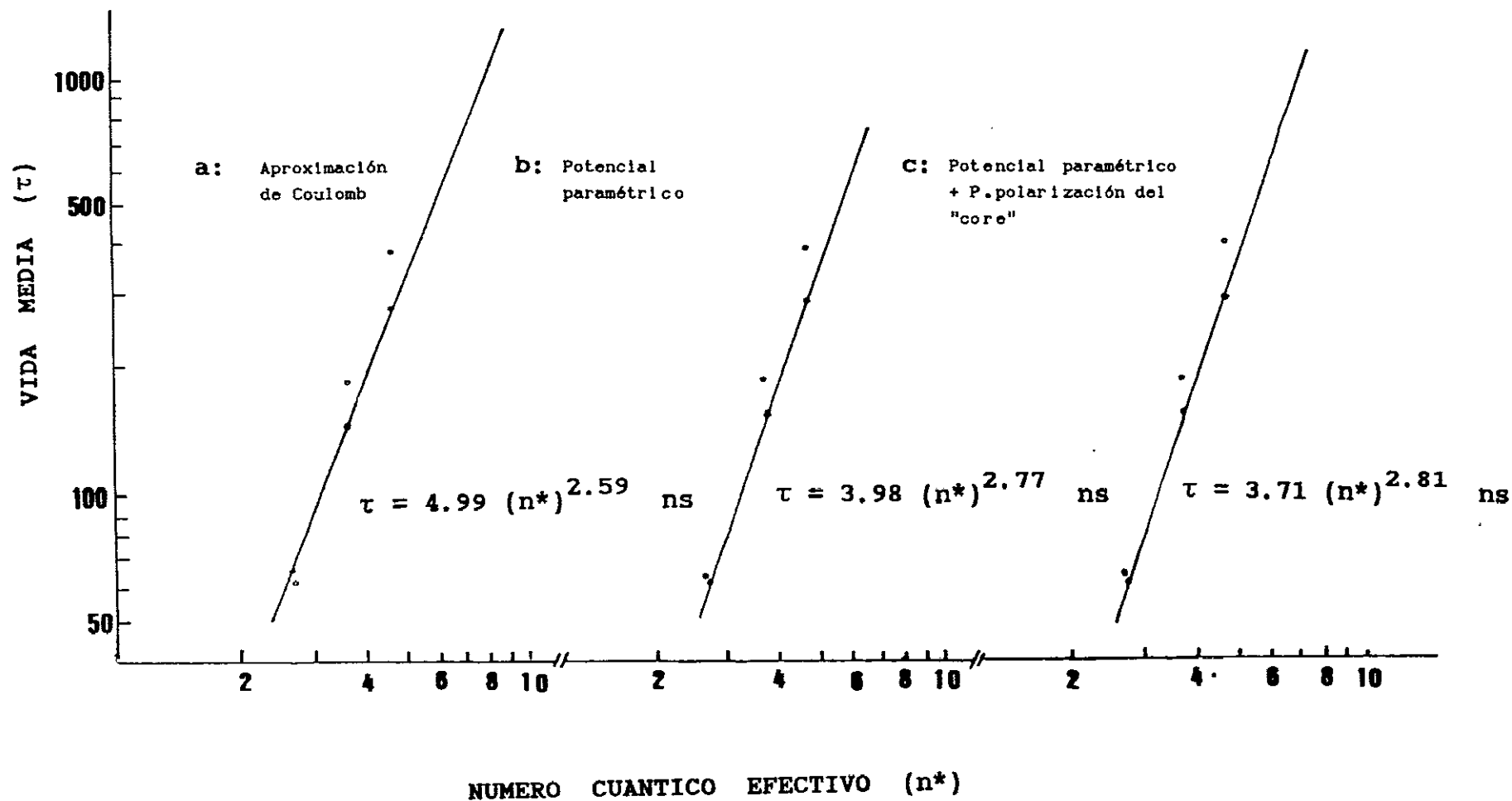
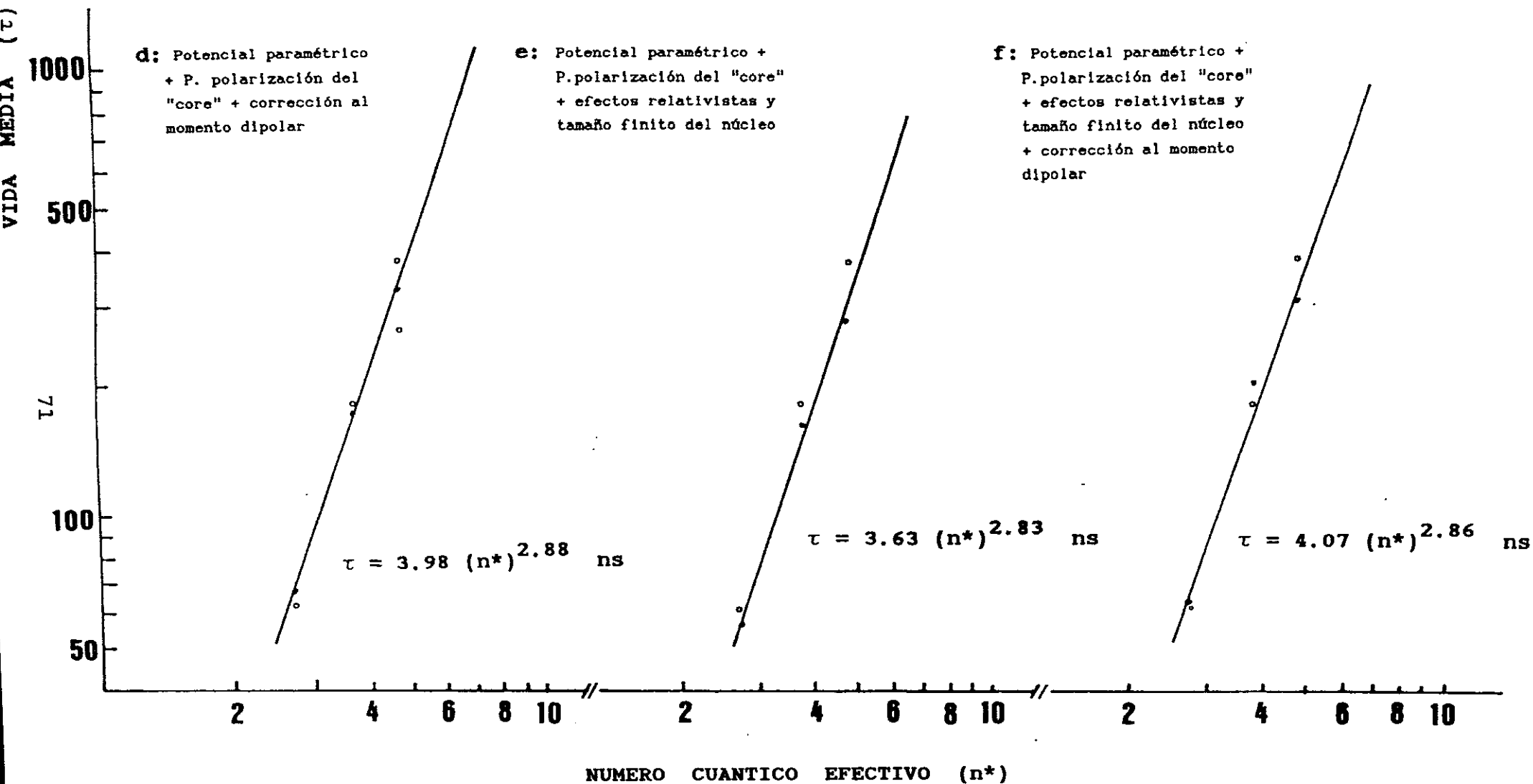


FIGURA I.13 Vidas medias de los niveles  $np \ ^2P_{1/2}$  frente al número cuántico principal efectivo



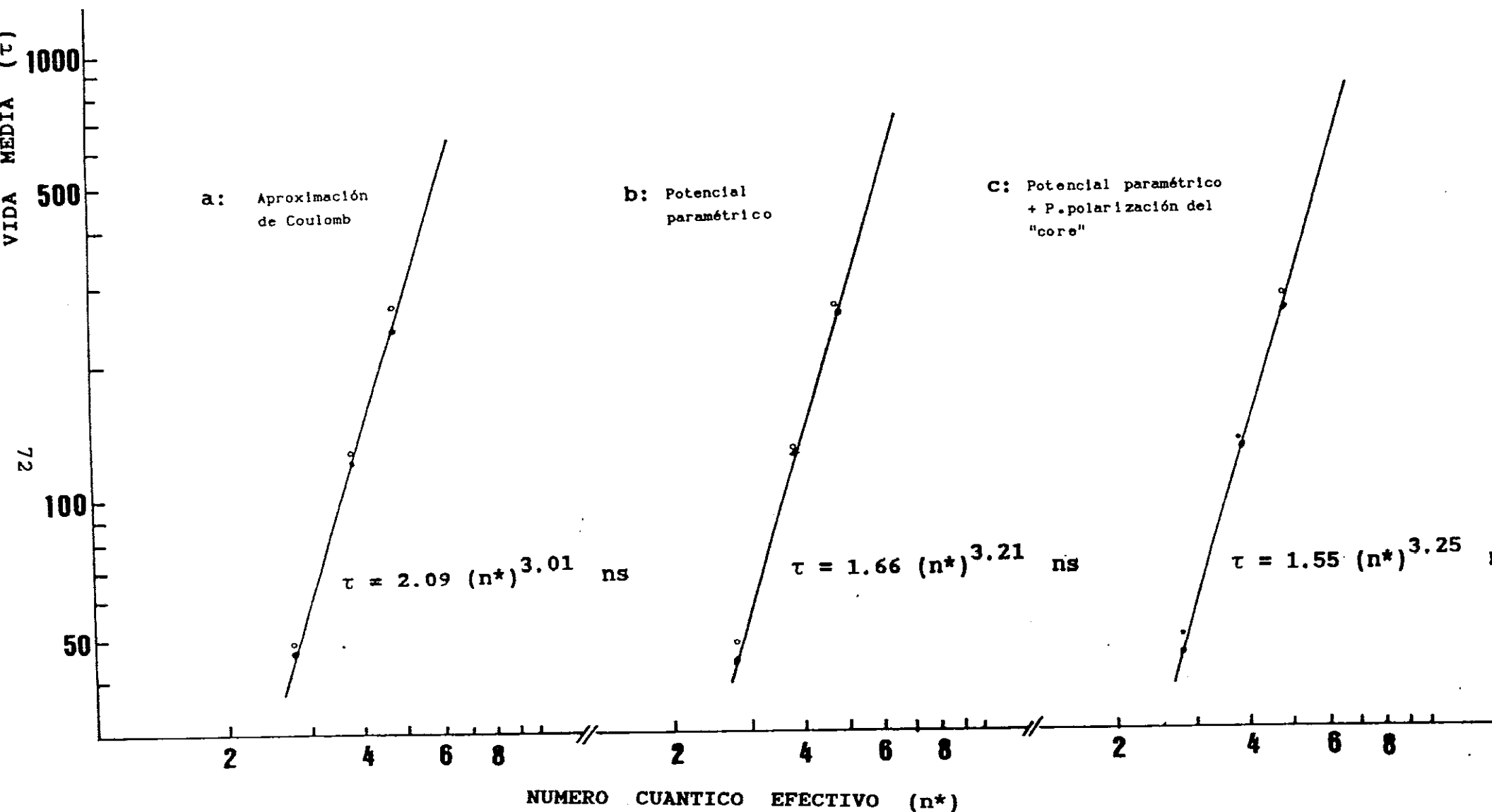
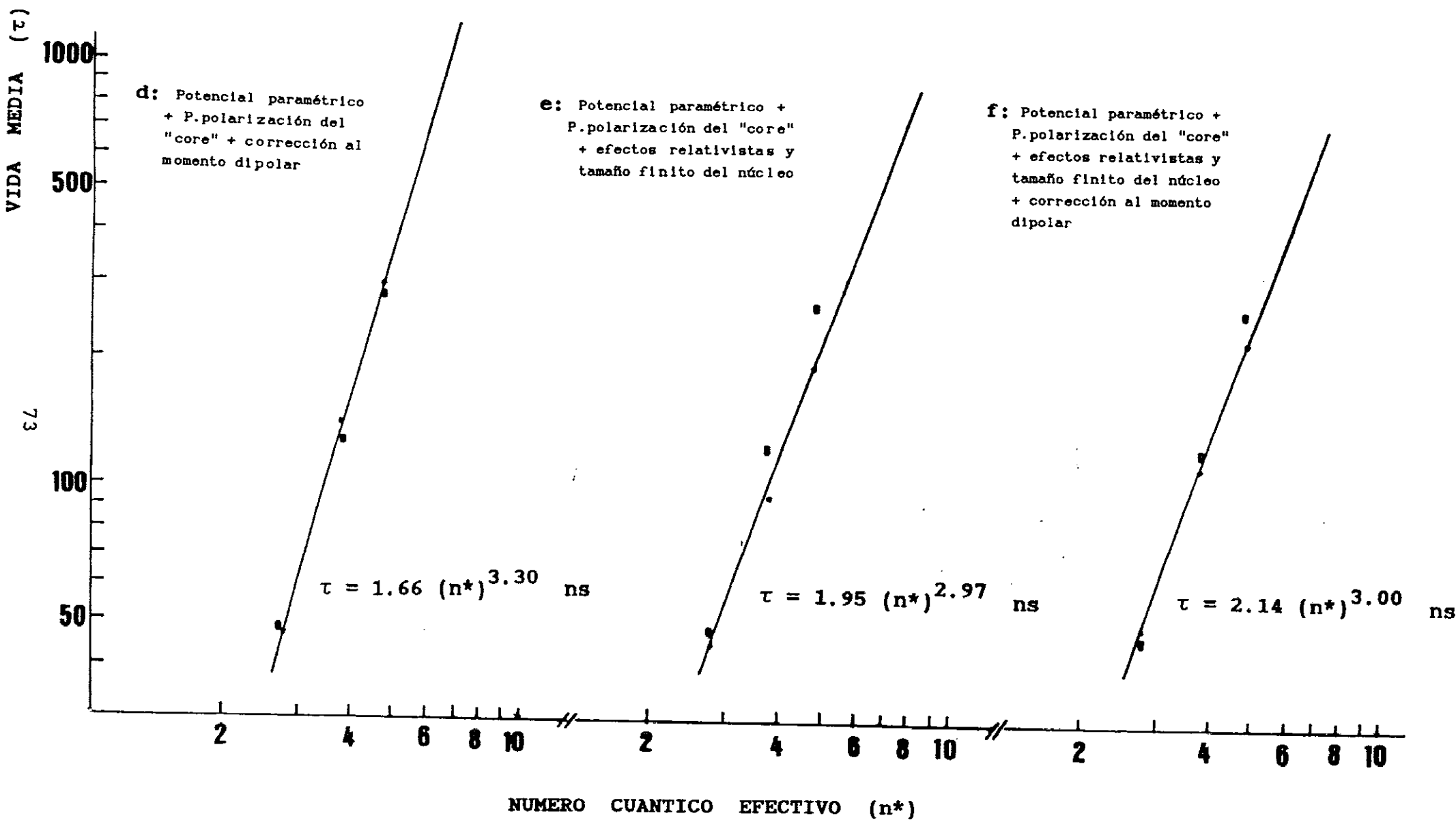


FIGURA I.14 Vidas medias de los niveles  $np \ ^2P_{3/2}$  frente al número cuántico principal efectivo



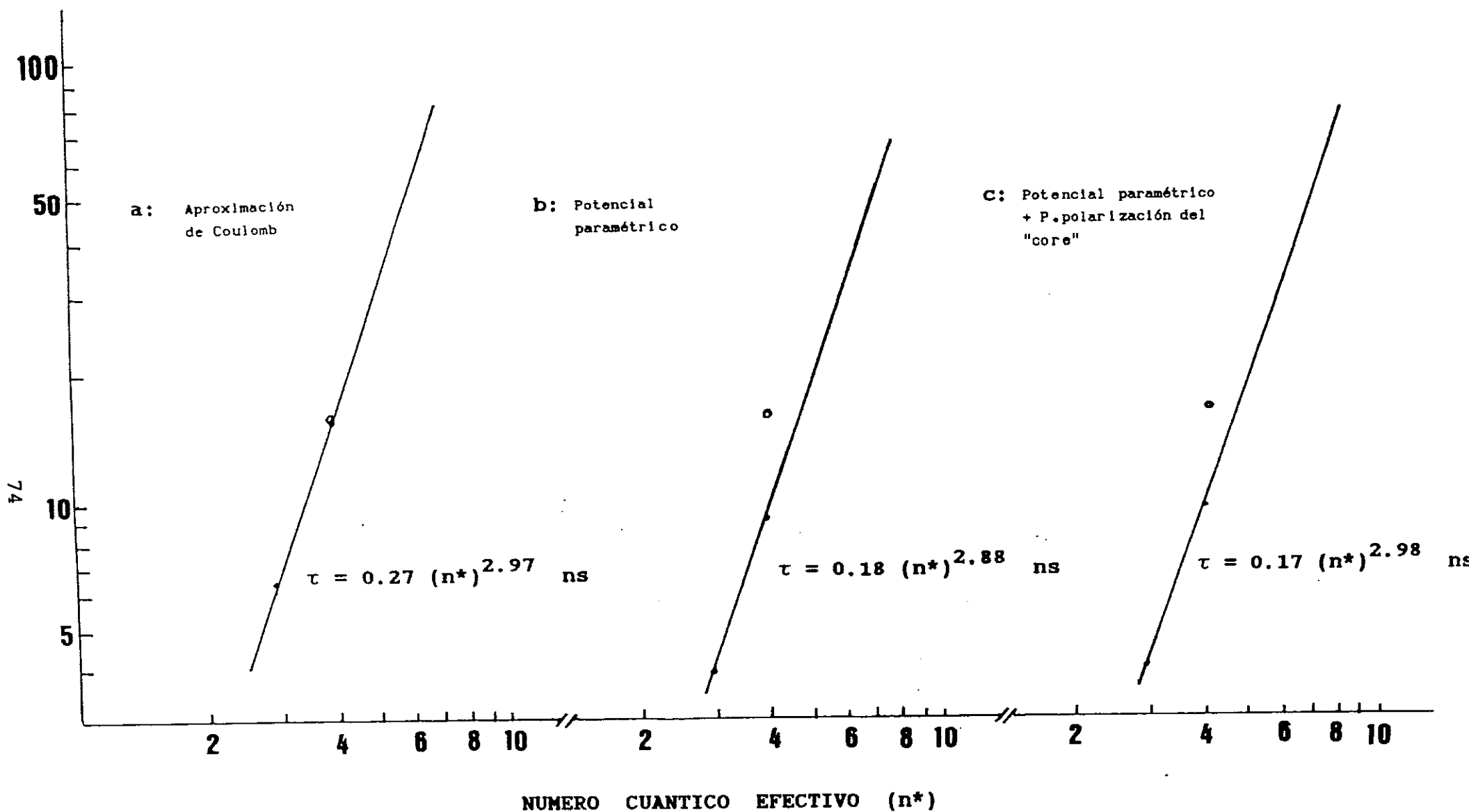
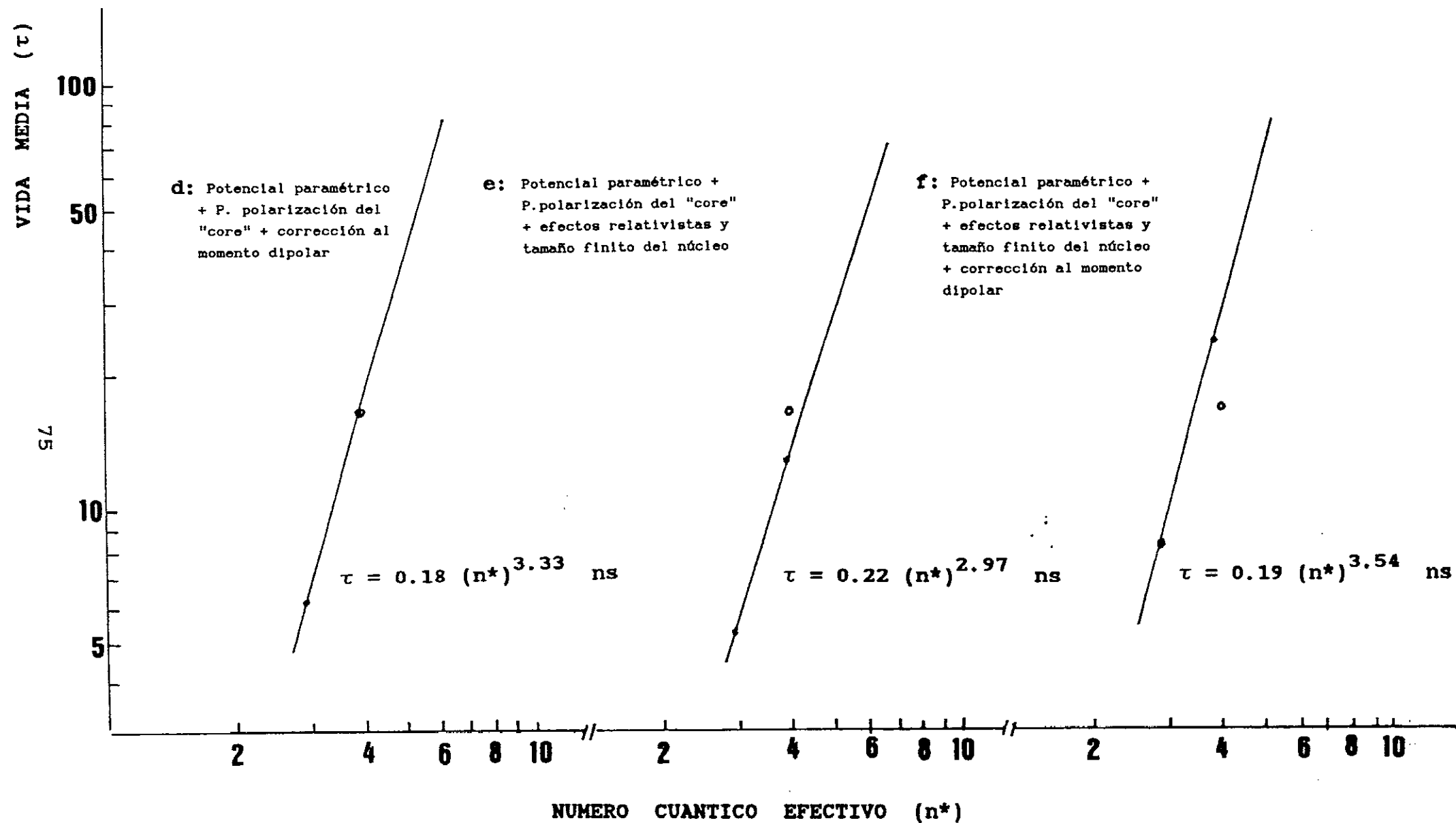


FIGURA I.15 Vidas medias de los niveles  $nd \ ^2D_{3/2}$  frente al número cuántico principal efectivo





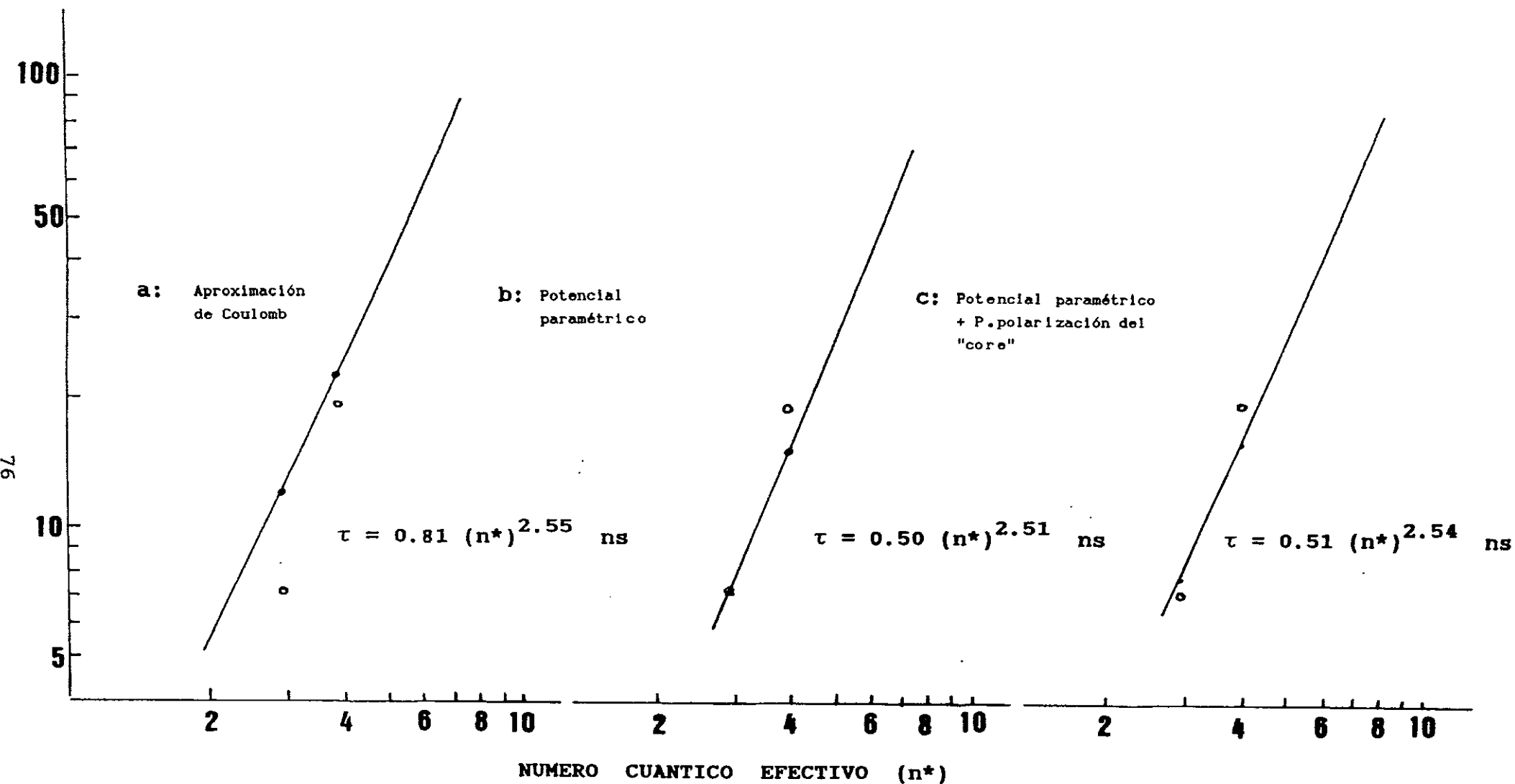
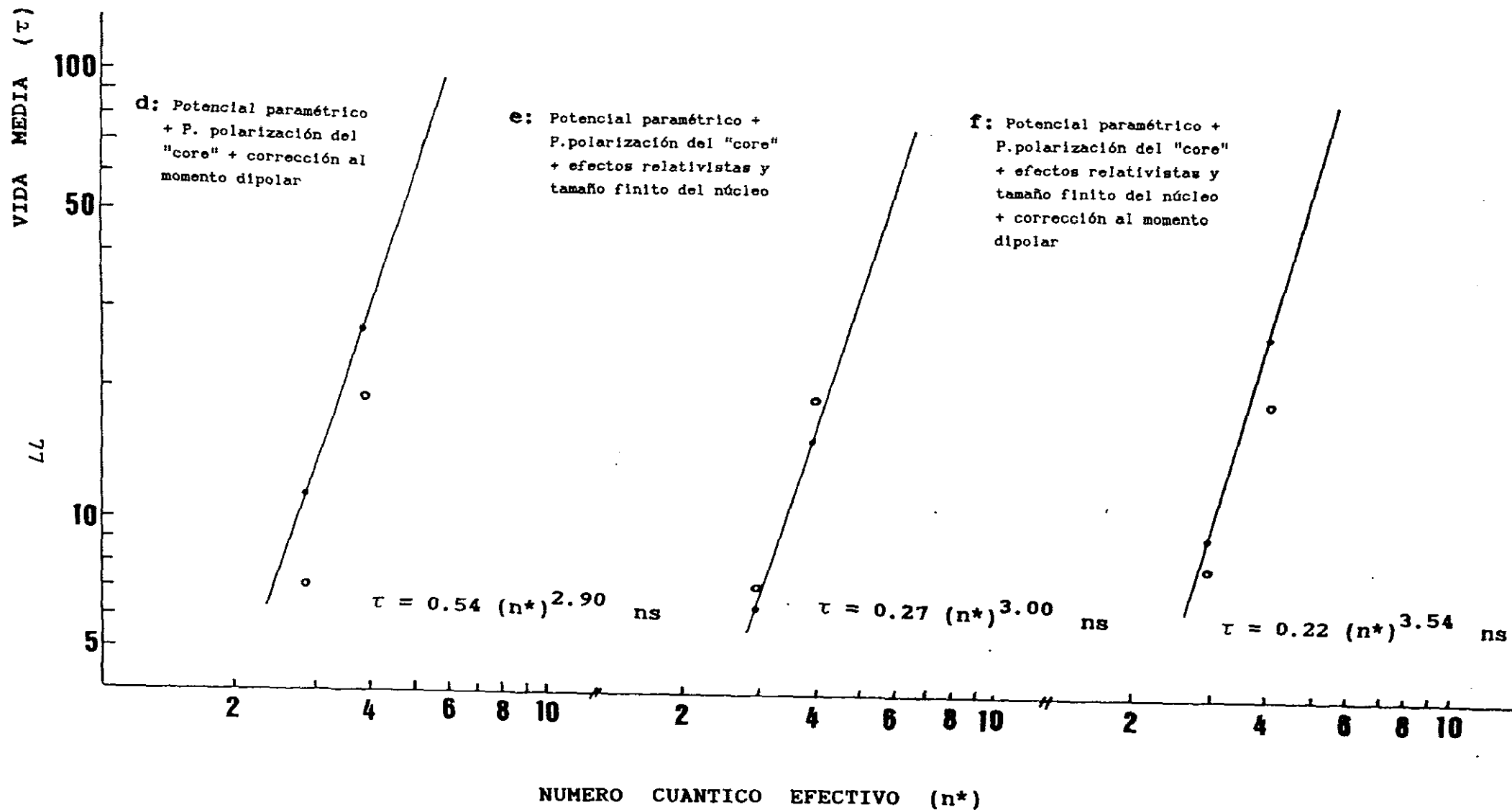


FIGURA I.16 Vidas medias de los niveles  $nd\ ^2D_{5/2}$  frente al número cuántico principal efectivo



apreciando conjuntamente los valores de las vidas medias medidos por L.L.Shimon y col (ref.I.20) para las series ns  $^2S_{1/2}$  y nd  $^2D_{3/2,5/2}$ , y para las series np  $^2P_{1/2,3/2}$  los de J.V.James y C.C.Wang (ref.I.50) por ser los más completos que se han recogido de la literatura, se comprueba que dichas vidas medias siguen la expresión semiempírica  $\tau = c(n^*)^m$ , fórmula utilizada por varios autores (refs. I.22, I.44, I.45 y I.46), apareciendo junto a cada gráfica los correspondientes valores de m, exponente cuyo valor es próximo a 3, indicando que para los niveles estudiados es aplicable, con buena precisión, el modelo de configuración única.

Las conclusiones extraídas de la representación de la vida media frente al número cuántico principal efectivo, son las mismas que obtuvimos de la representación del número cuántico principal efectivo frente al número cuántico principal ( apartado I.3), así como las que obtuvimos al representar el logaritmo de las fuerzas de línea frente al inverso del número cuántico principal efectivo (apartado I.5.4). Estas representaciones son equivalentes e igualmente válidas, y se utilizan dependiendo del número de datos existentes.

Como conclusión a estos cálculos realizados para el Talio neutro podemos decir que: las probabilidades de transición , para transiciones entre estados bajos de excitación , así como las vidas medias de sus diferentes estados, pueden ser calculados con razonable seguridad y confianza utilizando un modelo simple basado en la aproximación del campo central con inclusión de efectos relativistas, polarización del "core" y teniendo también en cuenta el tamaño finito del núcleo. La introducción de los efectos de polarización del "core" ha sido muy importante en la mejora de los valores calculados respecto a los obtenidos experimentalmente, como ya comprobara Bardsley en el año 1980 (ref.I.9), y más recientemente Albright en el 1993 (ref.I.48). La introducción de los términos relativistas en la ecuación de Schrödinger y la consideración del tamaño finito del núcleo han mejorado los valores calculados, tanto para las probabilidades de transición como para las vidas medias, consiguiendo diferencias con los valores experimentales de menos de un 8 % en el peor de los casos. Introducir la polarización en el momento dipolar

conduce a resultados menos claros, que hay que tratar en cada caso tal como se ha hecho anteriormente.

Dado que la polarización de los electrones 6s es tan importante y como puede existir perturbación debida a estados doblemente excitados del Talio, procedería hacer cálculos de multiconfiguraciones relativistas del Talio con tres electrones activos.

## **I.7 METODO Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL**

Con el fin de realizar una comparación con resultados experimentales, se han obtenido espectros del átomo de Talio para que a través de la medida en ellos de las intensidades de línea, obtener valores de probabilidades de transición y poder compararlas con las calculadas.

Al no conocerse en la literatura datos experimentales referentes a probabilidades de transición para líneas infrarrojas del Talio neutro, unicamente se han podido comparar los valores calculados en este trabajo, para dichas probabilidades de transición, con los calculados por otros autores.

También se han medido probabilidades de transición de algunas líneas resonantes, obteniendo unos resultados que se encuentran dentro de los recogidos en la literatura.

### **a- Método experimental**

La determinación experimental de las probabilidades de transición, se ha realizado a partir de la medida directa de intensidades de las líneas espectrales que parten del mismo nivel superior. Para una fuente ópticamente delgada, la intensidad luminosa de una línea espectral  $I_{ij}$ , correspondiente a la transición entre los niveles  $i$  y  $j$ , depende de la población del nivel energético superior  $N_i$  y de la probabilidad de emisión espontánea  $A_{ij}$ , de la forma (ref.I.52):

$$I_{ij} = N_i A_{ij} \quad [I.29]$$

La intensidad de cualquier otra transición que procede del mismo nivel cumple:

$$I_{ik} = N_i A_{ik} \quad [I.30]$$

luego:

$$\frac{I_{ij}}{I_{ik}} = \frac{A_{ij}}{A_{ik}} \quad [I.31]$$

relación que es independiente de la población del nivel superior. Por tanto, la medida de la relación entre las intensidades de transiciones atómicas que parten del mismo nivel superior, es un método sencillo y preciso para determinar probabilidades de transición relativas, al ser estos valores prácticamente independientes de las condiciones físicas que presenta la fuente emisora, siendo únicamente necesario que ésta sea ópticamente delgada, para evitar la aparición de fenómenos de autoabsorción.

Las probabilidades de transición relativas se pueden poner en escala absoluta utilizando uno de los métodos siguientes:

#### a) Método de la vida media

Requiere conocer la vida media del nivel superior y las intensidades de todas las transiciones que parten de él.

Como la vida media de un nivel  $i$  viene dada por:

$$\tau_i = \left( \sum_k A_{ik} \right)^{-1}$$

si conocemos  $\sum I_{ik}$  entonces, al ser:

$$\sum_k I_{ik} = N_i \sum_k A_{ik} = N_i \tau_i^{-1}$$

despejando  $N_i$  y sustituyendo en [I.29], queda

$$I_{ij} = \left( \tau_i \sum_k I_{ik} \right) A_{ij}$$

de donde

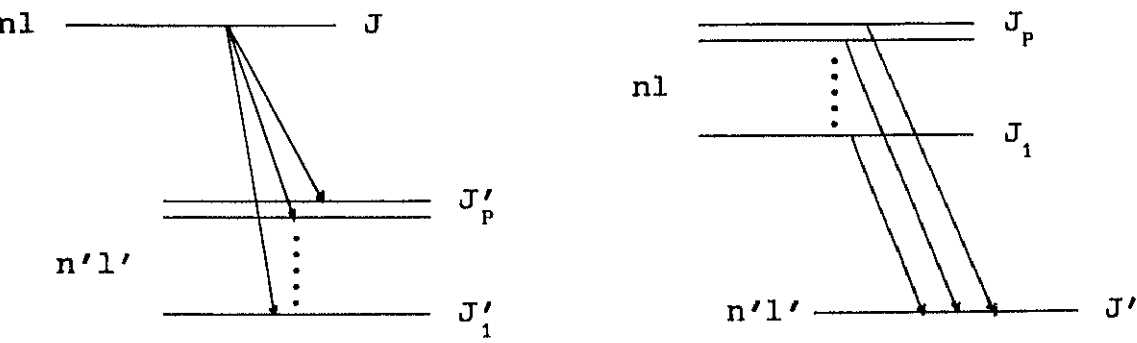
$$A_{ij} = \frac{I_{ij}}{\tau_i \sum I_{ik}} \tag{I.32}$$

La razón de intensidades que aparecen en esta expresión se denomina "Razón de Ramificación". Según [I.32] podemos obtener una medida de la probabilidad de transición sin hacer ninguna suposición sobre la existencia de equilibrio térmico local, ya que evitamos conocer la población del nivel. No es pues necesario determinar la temperatura de la fuente emisora. La única causa de errores sistemáticos, que subsiste en este método, es la posible presencia de autoabsorción de la fuente.

b) Método de la regla de Suma para fuerzas de línea

Para utilizarlo se necesitan conocer las intensidades de todas las transiciones posibles entre un determinado nivel y los niveles pertenecientes a una misma configuración, así como la correspondiente parte radial de las probabilidades de transición.

Para transiciones desde una configuración  $nl$  a otra  $n'l'$ , desde un nivel de momento angular  $J$  a todos los niveles de la otra configuración, o desde todos los niveles  $nl$  a un nivel de momento angular  $J'$  la regla de suma de las filas  $J$ , establece que se verifican las relaciones:



$$\sum_{J'} S_{JJ'} = \frac{2J + 1}{2l + 1} P_{11}^2 \tag{I.33}$$

$$\sum_j S_{JJ'} = -\frac{2J' + 1}{2I' + 1} P_{11}^2, \quad [I.34]$$

en donde  $S_{JJ'}$  es la fuerza de línea de la transición correspondiente, y  $P_{11}^2$ , la parte radial de su probabilidad de transición, magnitudes de cuyo significado así como de su deducción ya se ha comentado anteriormente (I.5.1 y I.5.2).

La regla de suma de fuerzas de línea, junto con las medidas de las intensidades de todas las líneas implicadas, permite escribir el siguiente sistema:

$$\left. \begin{aligned} \frac{I_{1j}}{I_{1k}} &= \frac{A_{1j}}{A_{1k}} \\ \frac{I_{1l}}{I_{1k}} &= \frac{A_{1l}}{A_{1k}} \\ &\vdots \\ \sum_j S_{JJ'} &= -\frac{2J + 1}{2I + 1} P_{11}^2 \end{aligned} \right\}$$

con igual número de ecuaciones que de incógnitas, a partir del cual se determinan las correspondientes probabilidades de transición absolutas.

Tanto en la expresión [I.33] como en la [I.34], se supone un valor común de la parte radial de la probabilidad de transición para todas las transiciones entre dos configuraciones.

#### b- Dispositivo experimental

Para obtener medidas de probabilidades de transición relativas y absolutas para el átomo de Talio neutro se han utilizado diferentes dispositivos experimentales dependiendo del margen en longitud de onda que se iba a medir, obteniendo líneas entre (2000-7000) Å con un dispositivo, líneas entre (7000-10000) Å con otros dos y líneas entre (10000-17000) Å con otro; los dispositivos utilizados a se describen a continuación.

### I.7.1 Dispositivo experimental para las medidas de probabilidades de transición en el margen (2000-7000) Å

En la figura I.17 se presenta un diagrama bloque del dispositivo experimental utilizado para las medidas de las probabilidades de transición relativas y absolutas en el margen (2000-7000) Å.

La luz procedente de una lámpara se enfoca sobre la rendija de entrada del monocromador, en cuya salida un fotomultiplicador, en régimen de recuento de fotones individuales, detecta la luz de la longitud de onda seleccionada. Las señales del fotomultiplicador son tratadas por un preamplificador antes de ser enviadas al amplificador-discriminador; la salida de este último se lleva a un frecuencímetro, y de éste a un registrador gráfico.

#### I.7.1.1 Instrumentación óptica

##### a. Fuentes emisoras

Para estudiar el espectro del Tl I se han utilizado como fuente emisora dos lámparas comerciales: una de descarga en arco, y otra de cátodo hueco.

La lámpara de descarga en arco es una lámpara de Talio del tipo de baja energía Philips, alimentada en corriente alterna con 0.9 A y con Argón como gas de llenado a la presión de 1 Torr; presentándose un esquema en el apartado (a) de la figura I.18. En este tipo de lámparas alimentadas con corrientes entre 1.0 y 1.5 A, las líneas resonantes obtenidas se autoabsorben. En la ref.I.53 aparece una descripción detallada sobre la absorción sufrida por la línea 3776.8 Å correspondiente a la transición  $7s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2}^0$  del Tl I, obtenida con una lámpara como la utilizada en este trabajo y alimentada con distintas corrientes. Por tanto esta lámpara se ha utilizado para estudiar preferentemente las líneas en la zona infrarroja del espectro y también para obtener información sobre las líneas resonantes



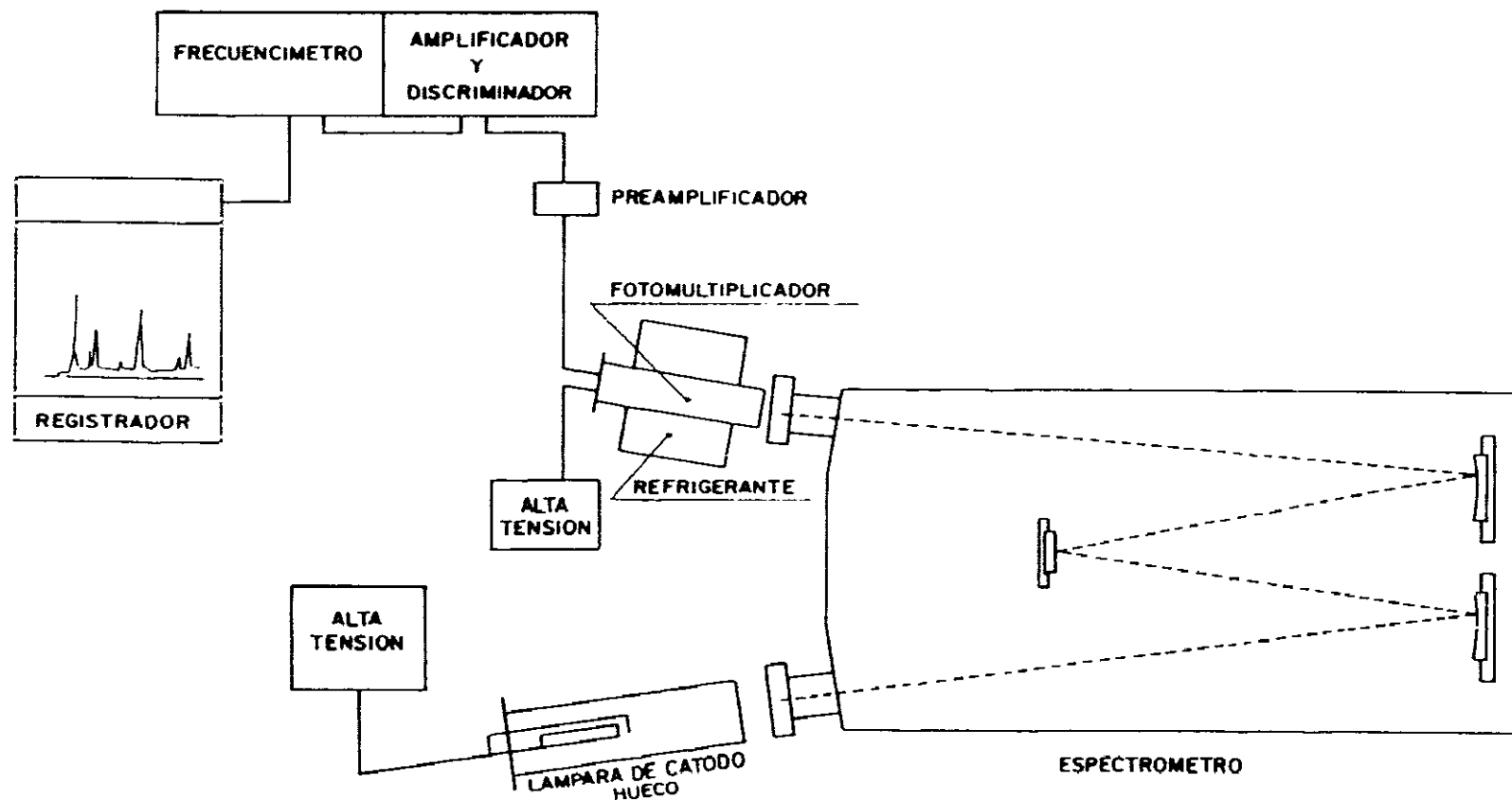
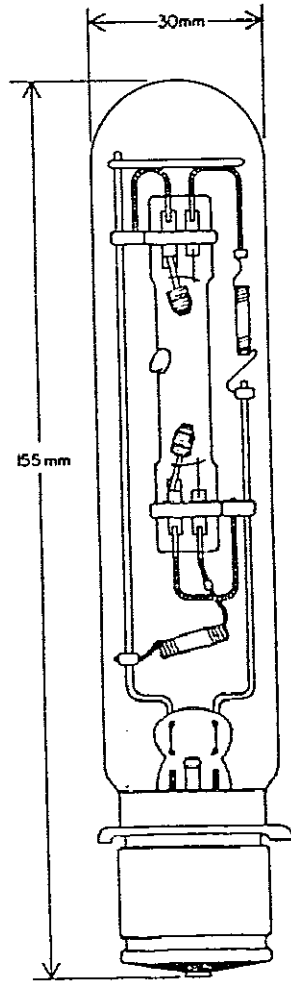
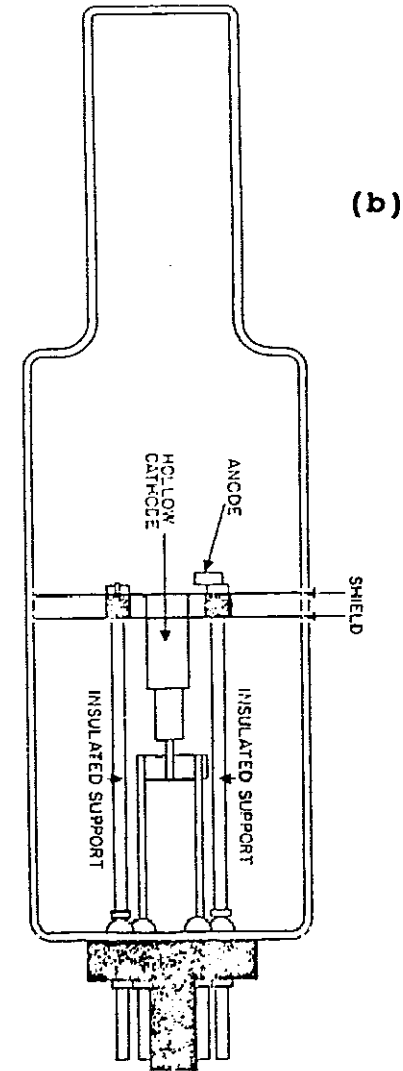


FIGURA I.17 Dispositivo experimental para la medida de probabilidades de transición en el margen (2000-7000) Å



(a)



(b)

FIGURA I.18 Esquema de las lámparas comerciales: (a) de descarga en arco y (b) de cátodo hueco

procedentes de niveles próximos al límite de ionización, pues la absorción en estas líneas es tan pequeña que se considera despreciable frente a los errores experimentales.

Al ser el Argón el gas de descarga, aparecen en el espectro obtenido con esta lámpara las líneas del Ar I. Valores de las probabilidades de transición correspondientes a líneas del Ar I han sido medidas por varios autores, realizándose en este trabajo un estudio detallado de probabilidades de transición en la zona infrarroja del Ar I, con resultados que están en buen acuerdo con los recogidos en la literatura, y que se presentarán en el apartado I.8.2.

La lámpara de cátodo hueco es una lámpara comercial de ventana de cuarzo, ver esquema en el apartado (b) de la figura I.18, con cátodo de Plata y Talio, este último en pequeña cantidad, en la que el cátodo está constituido por un cilindro hueco de unos 5 mm de diámetro y el gas de llenado, Neón, se encuentra encerrado a una presión fija de 1 Torr. Para un determinado valor de la tensión aplicada entre los electrodos, que depende de la presión, se produce una descarga con forma cilíndrica que queda confinada en el interior del cátodo, y que se encuentra separada de éste por una estrecha zona oscura. La anchura de este anillo oscuro depende de la presión del gas de llenado de la lámpara, pues está relacionada con el recorrido libre medio de los electrones emitidos por el cátodo. Además, átomos procedentes del material del cátodo son proyectados dentro de la descarga donde se produce su ionización y excitación. Por lo tanto las lámparas de cátodo hueco no sólo sirven para el estudio espectroscópico del gas de llenado, sino que en su espectro de emisión aparecen también las líneas del metal depositado en el cátodo. La intensidad de corriente de operación ha variado de 3 a 8 mA, según el estudio que se iba a realizar con ella. El diseño, características y mejores condiciones de trabajo de este tipo de lámparas se pueden ver en la ref. I.53; las condiciones de trabajo que interesa controlar en nuestro caso son las corrientes de alimentación de la lámpara recomendables para que las líneas resonantes del elemento en estudio no tengan autoabsorción.

Esta lámpara al tener Talio en el cátodo en poca cantidad, se ha utilizado para obtener resultados referentes a las líneas resonantes. Como además en estas lámparas, al ser la intensidad de línea, (I), función de la intensidad de corriente, (i), con la que es alimentada, en ausencia de absorción, según la ley (refs. I.53, I.54 y I.55)  $I = C.i^n$ , siendo C y n constantes, nos ha permitido obtener las condiciones de trabajo más idóneas.

#### b. Monocromador y sistema de recuento de fotones

Se ha empleado un espectrómetro tipo Czerny-Turner de 1.20 m de distancia focal, con una red holográfica plana de 1800 trazas/mm y cuya resolución en primer orden para una rendija de 50  $\mu$  es de 0.36 Å.

La luz que proviene del monocromador es recogida por un fotomultiplicador en régimen de recuento de fotones individuales. El fotomultiplicador utilizado ha sido un EMI 9558QB de respuesta espectral S20, sensible entre 2000 y 8000 Å, cuya respuesta espectral se presenta en la figura I.19, enfriado con nieve carbónica para reducir el ruido debido a la imisión termoiónica del fotocátodo.

#### I.7.1.2 Instrumentación electrónica

Los impulsos dados por el fotomultiplicador, que corresponden a la llegada de fotones individuales, suelen ser de amplitud insuficiente para realizar mediciones directas y es preciso amplificarlos, para lo cual se hacen pasar por un preamplificador sensible a carga, cuya misión es la de conseguir el conveniente acoplo de impedancias, y enviadas a un amplificador-discriminador para eliminar ruido electrónico, y por último van a un frecuencímetro cuya salida, proporcional al número de impulsos que llegan, es registrada gráficamente.

El frecuencímetro presenta distintas escalas con dominios de frecuencia, que se eligen según el número de impulsos que le llegan, es decir, según la intensidad de las líneas.

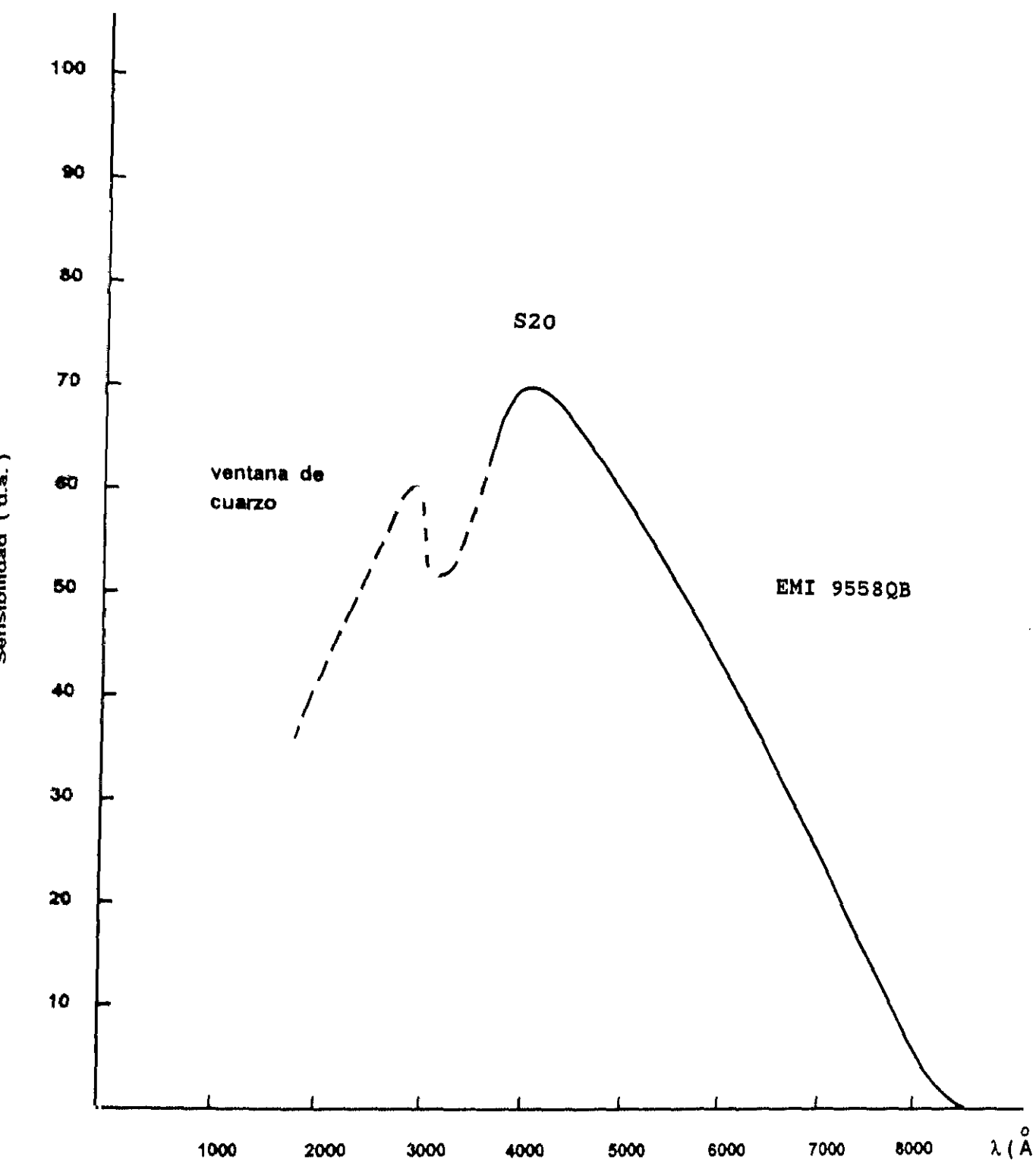


FIGURA I.19 Respuesta espectral del fotomultiplicador EMI 9558QB

En las figuras I.20, I.21, I.22 y I.23 pueden verse representados los esquemas del preamplificador, amplificador, discriminador y frecuencímetro utilizados.

A modo de ejemplo, en la figura I.24, se presenta una parte de los espectros obtenidos con el sistema descrito y utilizando como fuente emisora la lámpara de cátodo hueco, mientras que la figura I.25 corresponde a cuando la fuente emisora utilizado ha sido la de descarga en arco; como se puede apreciar aparecen líneas del elemento en estudio, Tl I, junto con líneas de Ne I, Ne II y Ar I pertenecientes a los respectivos gases de llenado.

#### I.7.1.3 Determinación de la eficiencia del sistema

Determinar la eficiencia del sistema, para las diferentes longitudes de onda en el margen estudiado, es fundamental para poder comparar las intensidades medidas de las líneas.

Para obtener la eficiencia de un sistema se puede comparar su respuesta espectral con la de un dispositivo cuya señal sea independiente de la longitud de onda, cuando ambas son utilizadas con la misma fuente de radiación, o bien utilizando una lámpara de emisión continua previamente calibrada.

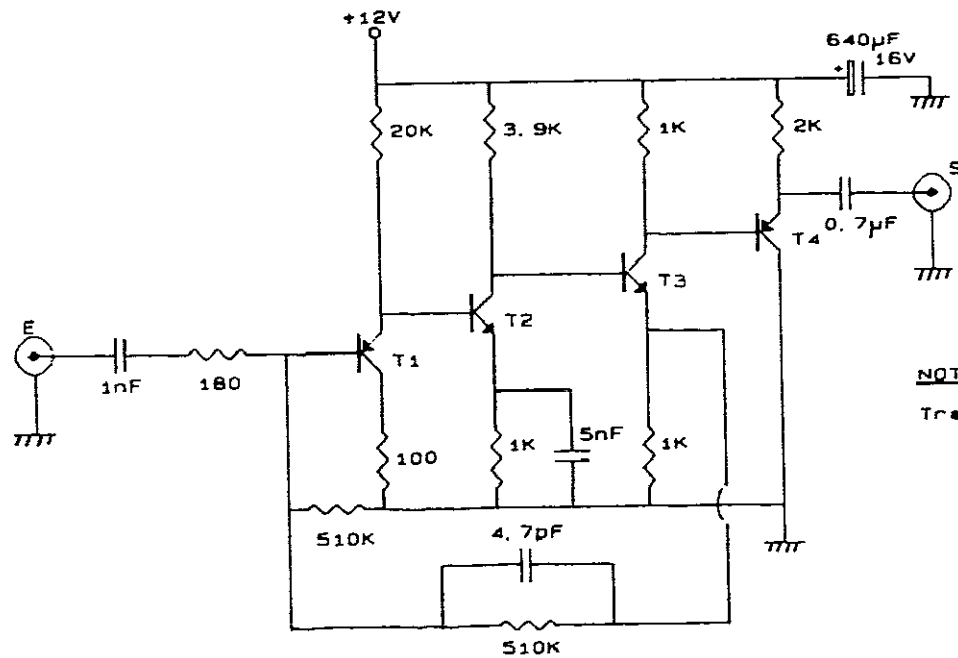
En nuestro caso la eficiencia del sistema espectrométrico completo,  $E(\lambda)$ , se ha obtenido observando la respuesta del mismo,  $R(\lambda)$ , frente a una lámpara de emisión continua,  $N_f(\lambda)$ , para las distintas longitudes de onda, y aplicando la relación:

$$E(\lambda) = \frac{R(\lambda)}{N_f(\lambda)}$$

Para cubrir el margen de (2000-7000) Å se han utilizado dos fuentes de radiación patrón:

a) una lámpara de Deuterio, Hanau. modelo D 60F para el margen (2000-3600) Å y

b) una lámpara de Tungsteno, Bausch & Lomb modelo 33-33-15 de 45 W y 6.6 A para el margen (3100-7000) Å



NOTAS

Transistores T1 y T4 - BSW 21A.

T2 y T3 - BSW 42.

FIGURA I.20 Preamplificador

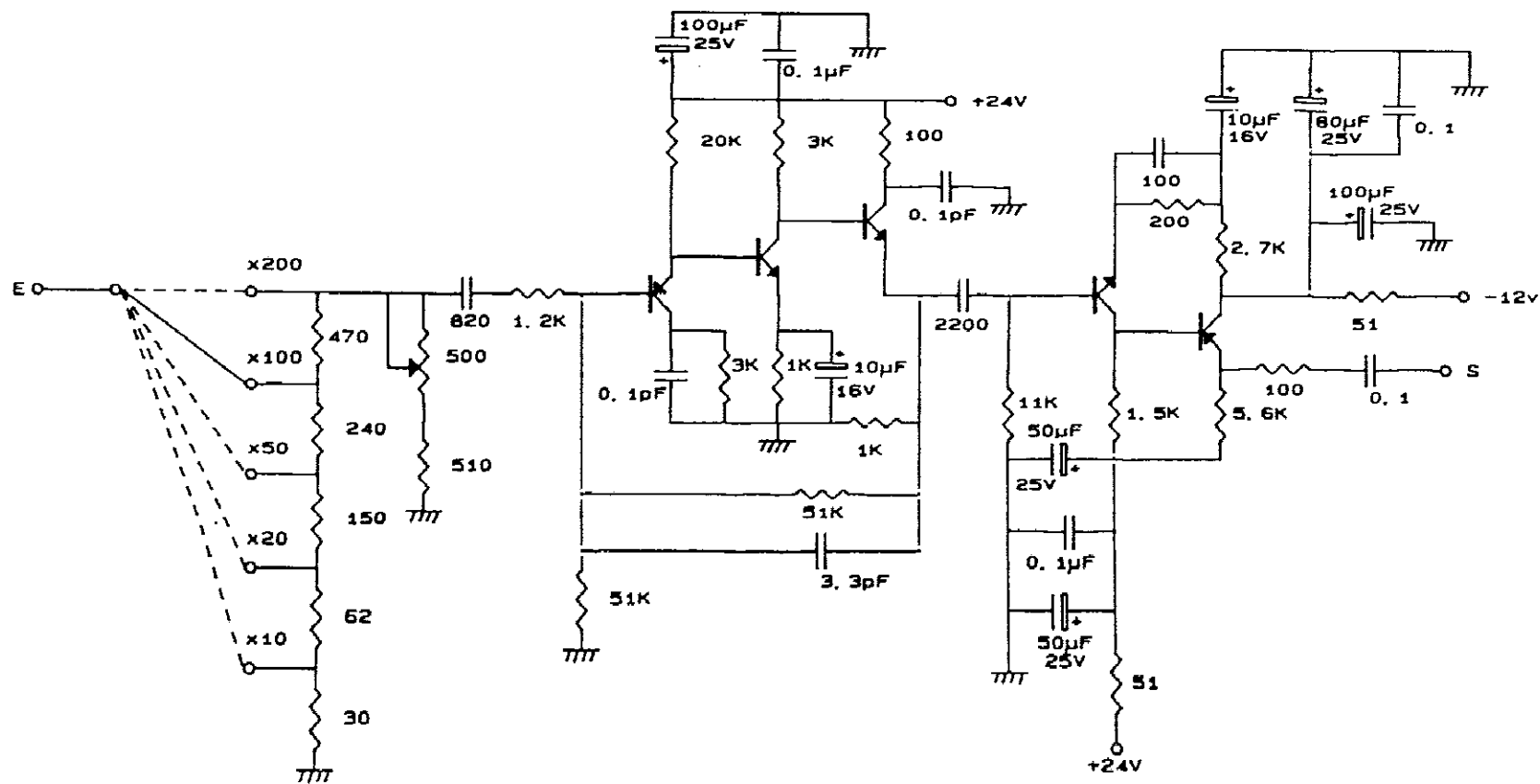


FIGURA I.21 Amplificador



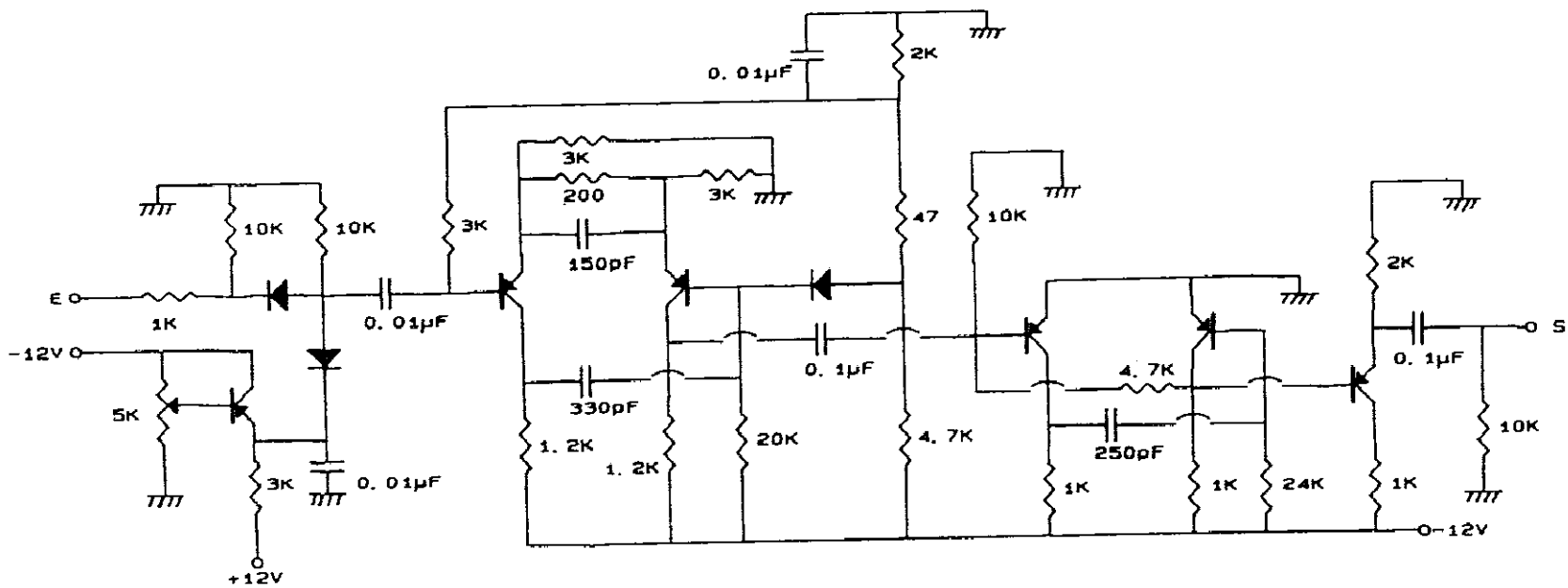


FIGURA I.22 Discriminador

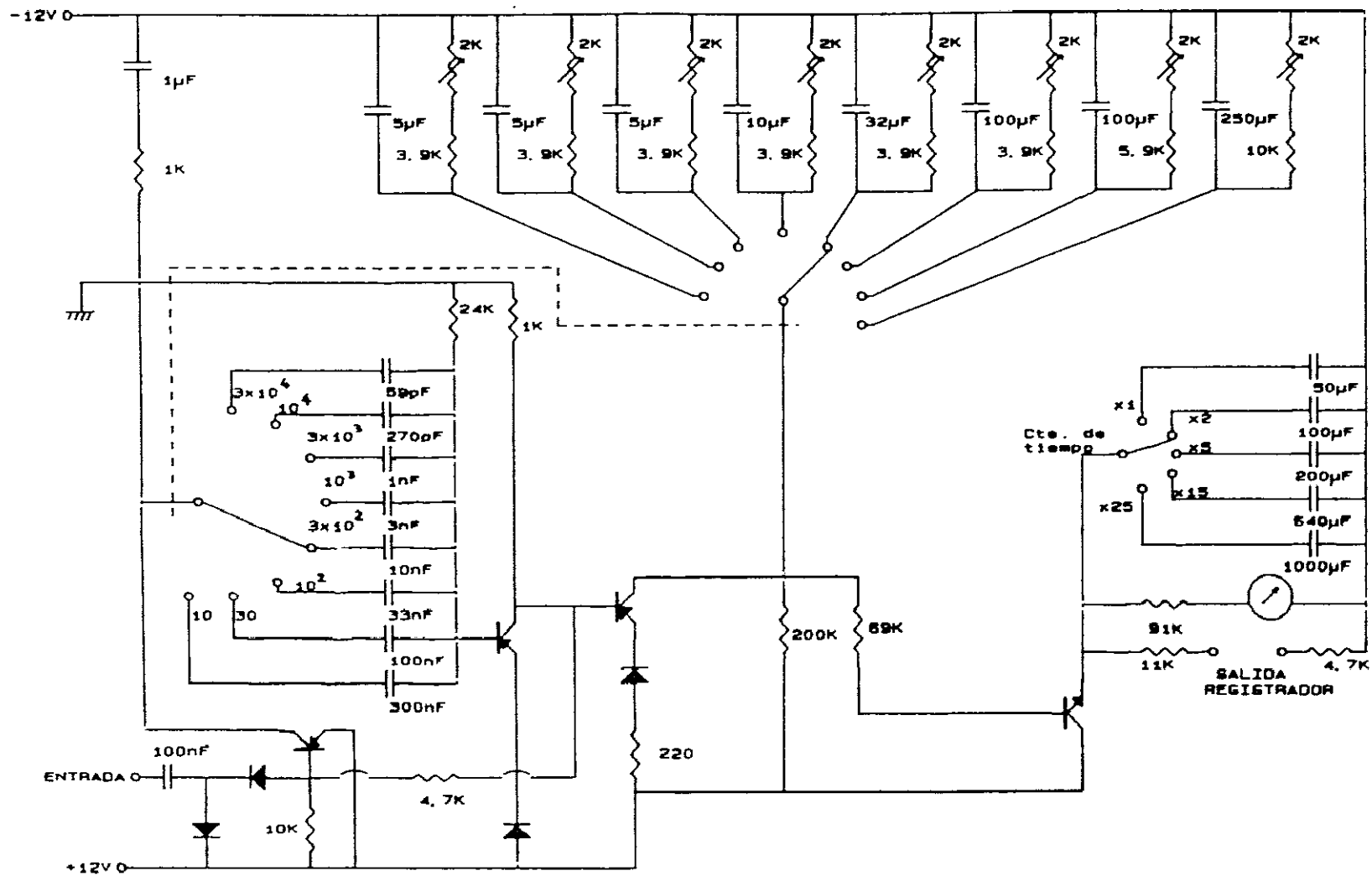


FIGURA I.23 Frecuencímetro

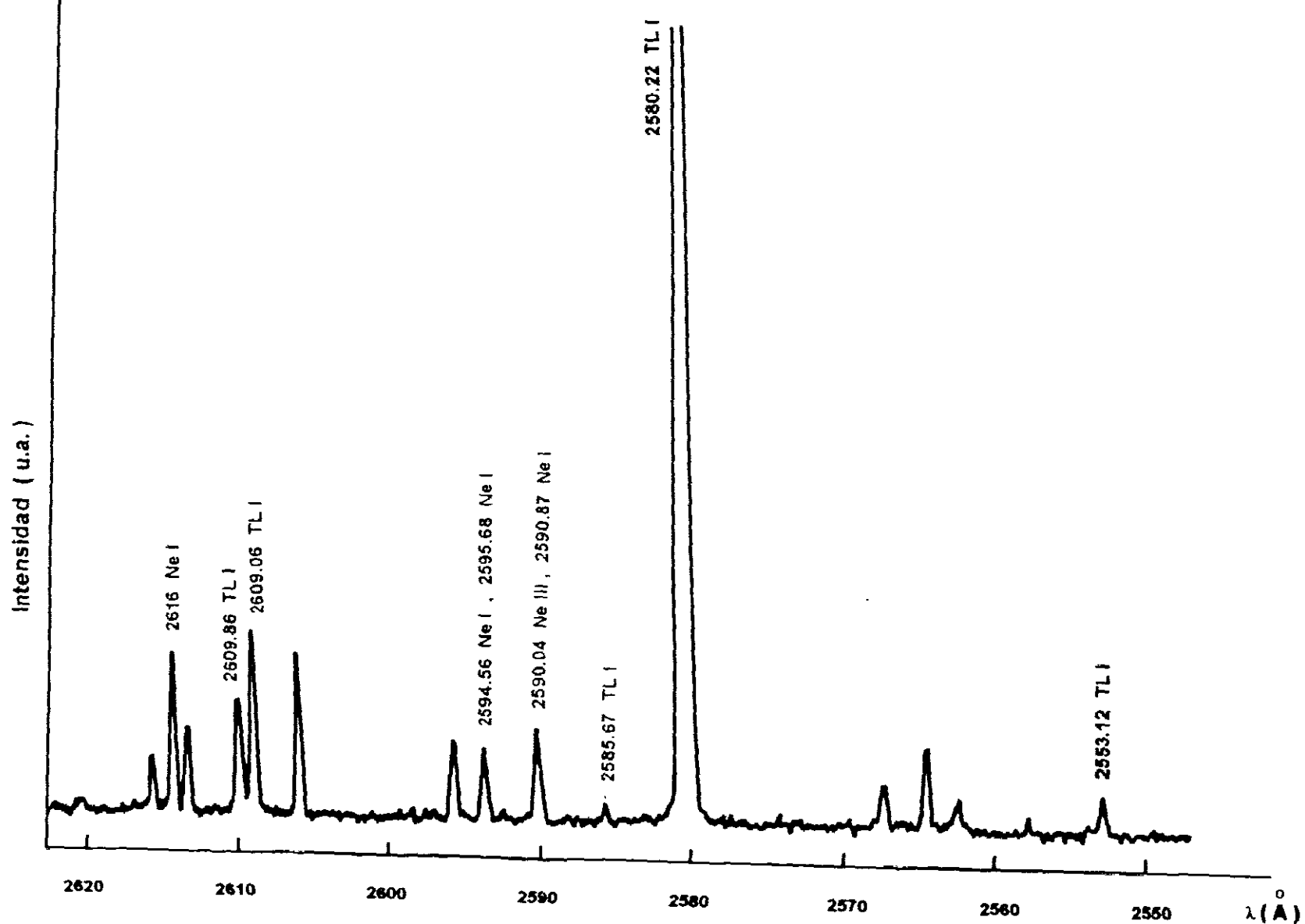


FIGURA I.24 Parte del espectro del Talio y Neón obtenido utilizando como fuente de emisión la lámpara de cátodo hueco a 8 mA

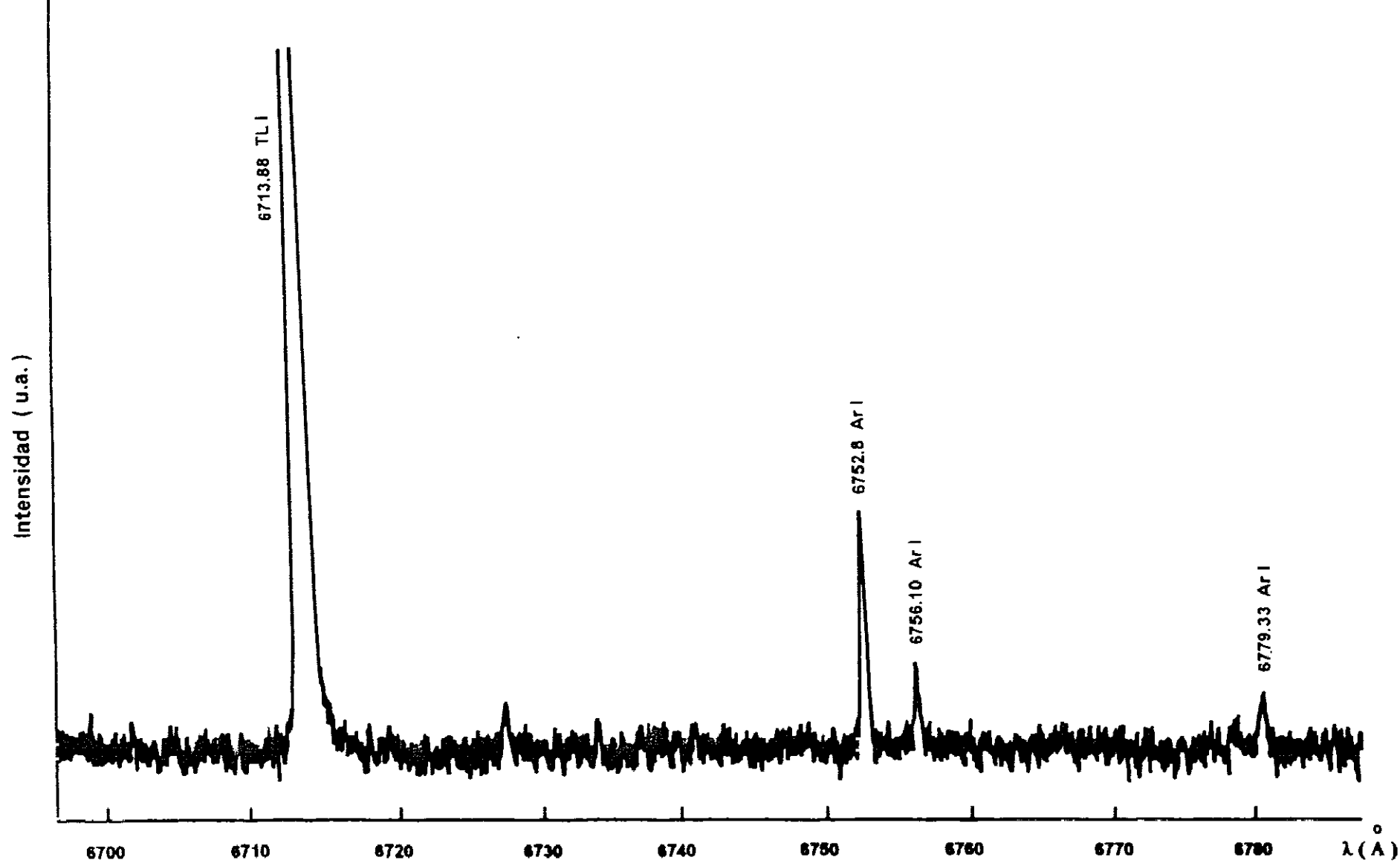


FIGURA I.25 Parte del espectro del Tl I y del Ar I obtenidos utilizando como fuente de emisión de la lámpara de descarga en arco

De estas lámparas se conoce su irradiancia espectral relativa,  $E(\lambda)$ , energía que por unidad de tiempo y de superficie emite para cada longitud de onda  $\lambda$ :

$$E(\lambda) = N_f(\lambda) h W(\lambda) = N_f(\lambda) \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

, donde  $N_f(\lambda)$  es el número de fotones de longitud de onda  $\lambda$  emitidos por lámparas patrón por unidad de tiempo y de superficie,  $h W(\lambda)$  es la energía de cada fotón de longitud de onda  $\lambda$ , y  $c$  es la velocidad de la luz; entonces:

$$N_f(\lambda) = \frac{E(\lambda) \lambda}{h \cdot c}$$

$$N_f(\lambda) \propto E(\lambda) \lambda$$

, y por tanto se puede saber el número de fotones que emite la lámpara para la correspondiente longitud de onda, y como por otra parte, la respuesta del sistema  $R(\lambda)$  es proporcional al número de fotones que detecta, para cada longitud de onda la relación, entre dicha respuesta y el número de fotones que emite la fuente patrón, daría la curva de eficiencia del sistema.

Para relacionar los resultados obtenidos con ambas lámparas se midieron las intensidades de las bandas más importantes del segundo sistema positivo  $C \ ^3\Pi_u \rightarrow B \ ^3\Pi_g$  del  $N_2$ , cuyas razones de ramificación son bien conocidas (ref. I.30 página 163).

Los segundos órdenes se han evitado colocando a la entrada del monocromador un filtro con corte en 5100 Å, cuya curva de transmitancia puede verse en la figura I.26.

En la figura I.27 se muestra la curva de eficiencia obtenida.

### I.7.2 Dispositivo experimental para las medidas de probabilidades de transición en el margen (7000-10000) Å

En la figura I.28 se presenta el diagrama bloque del dispositivo experimental utilizado para medir en el margen

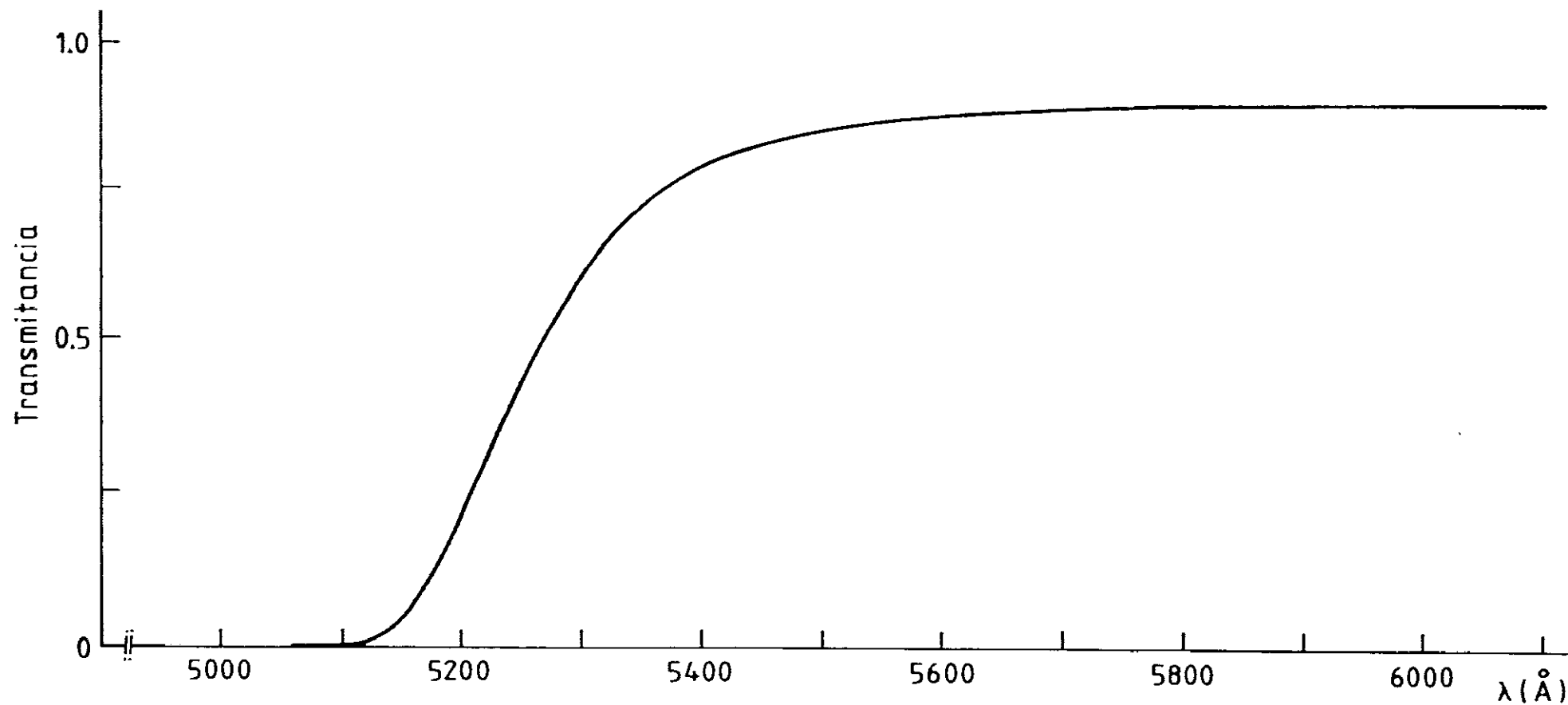
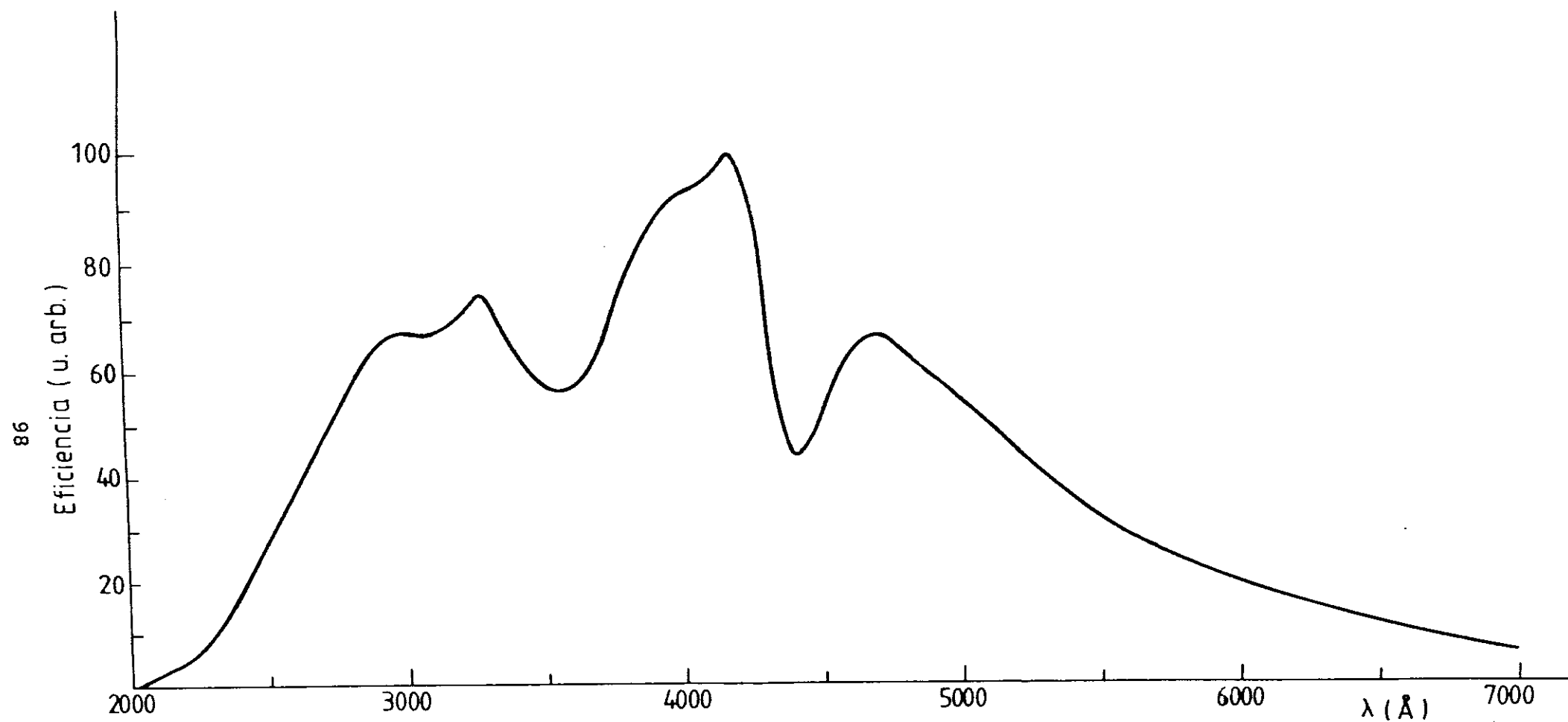


FIGURA I.26 Transmitancia del filtro con corte en 5100 Å utilizado para eliminar segundos órdenes



**FIGURA I.27** Eficiencia del sistema experimental: monocromador Czerny-Turner de 1.20 m y fotomultiplicador EMI 9558QB

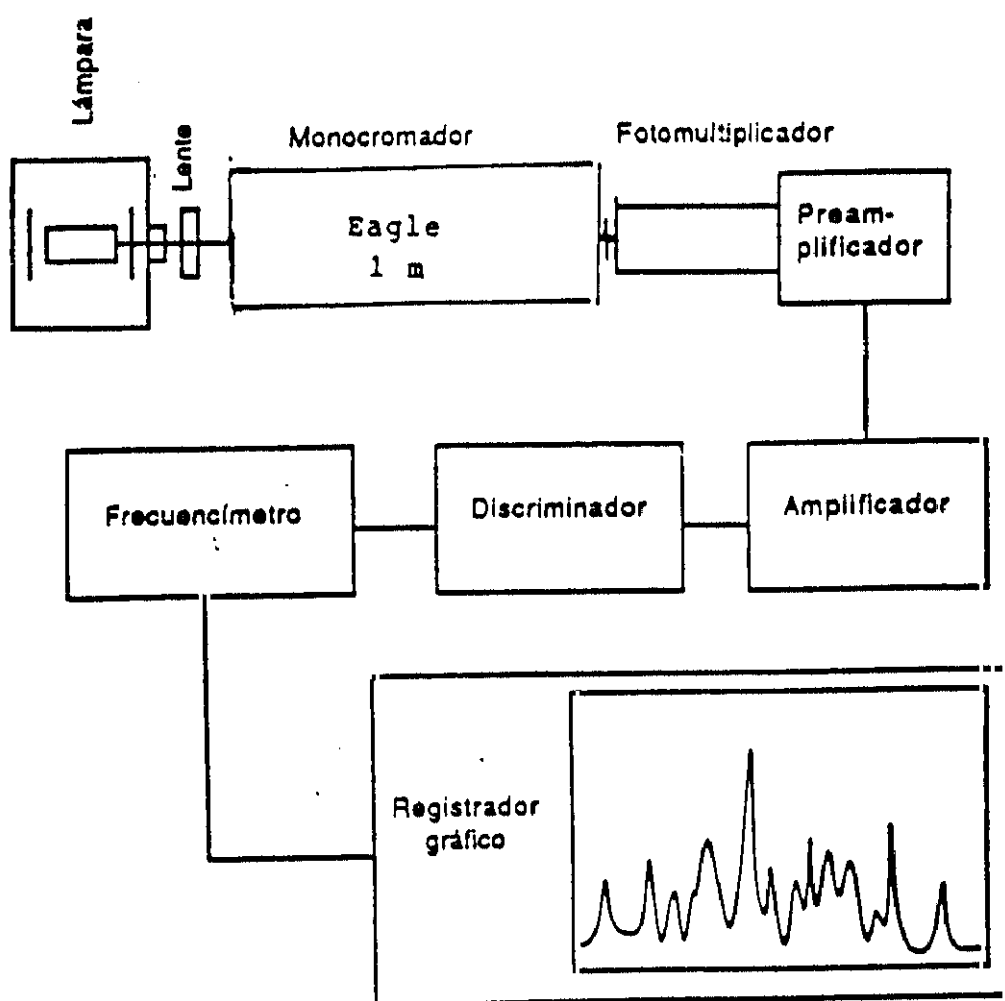


FIGURA I.28 Dispositivo experimental para la medida de probabilidades de transición en el margen (6000-10000) Å



(6000-10000) Å. El dispositivo experimental utilizado para medir en el margen (5000-8000) Å es similar al representado en la figura I.17. Estos dispositivos nos han permitido comparar los valores con los obtenidos con el dispositivo descrito en el apartado I.7.1.

#### I.7.2.1 Instrumentación óptica

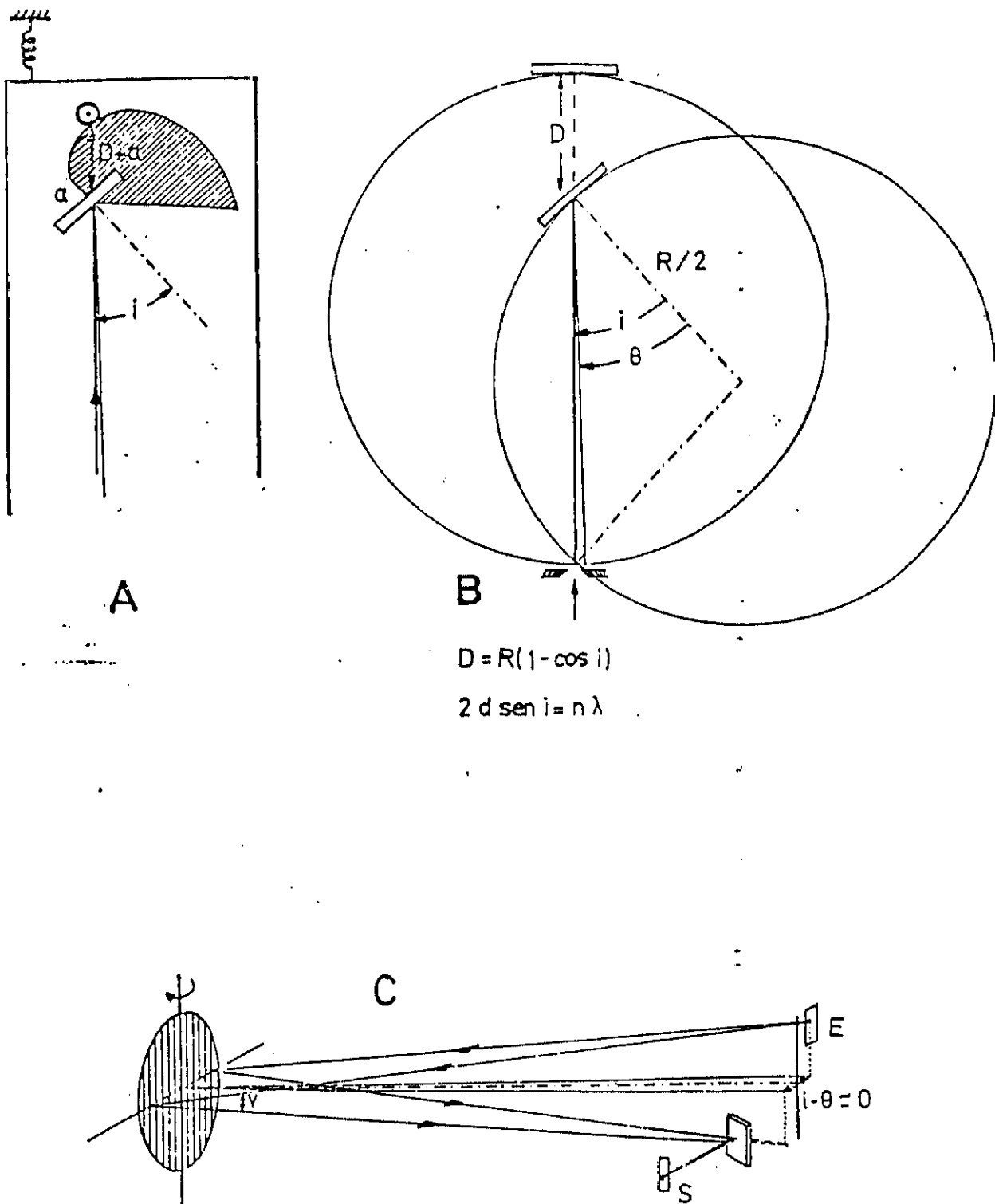
La fuente emisora de luz para la medida de intensidades de emisión de líneas del Tl I ha sido la lámpara de descarga en arco, del tipo de baja energía Philips referida anteriormente.

Para seleccionar las longitudes de onda se ha empleado un monocromador de tipo Czerny-Turner de 1 m de distancia focal, fabricado por Jobin-Yvon y cuya resolución espectral en primer orden es de 0.4 Å, para la red de 1200 trazas/mm y rendija de 50  $\mu$ , y otro de tipo Eagle, diseñado y construido en el CIEMAT (ref.I.56), de 1 m de distancia focal, con una red de difracción holográfica esférica de 1 m de radio, con 600 trazas/mm y 10 cm de diámetro con respuesta máxima en 9000 Å. El margen espectral de este último monocromador va desde 2000 a 20.000 Å, y la resolución en primer orden para rendija de 100  $\mu$  es de 2 Å; con rendija de 50  $\mu$  tiene una resolución de 0.18 Å en quinto orden.

En la ref.I.57 se ofrece una descripción detallada tanto del montaje Czerny-Turner como del tipo Eagle, presentándose en la figura I.29 un esquema del montaje Eagle, ya que el montaje tipo Czerny-Turner se aprecia perfectamente en la figura I.27.

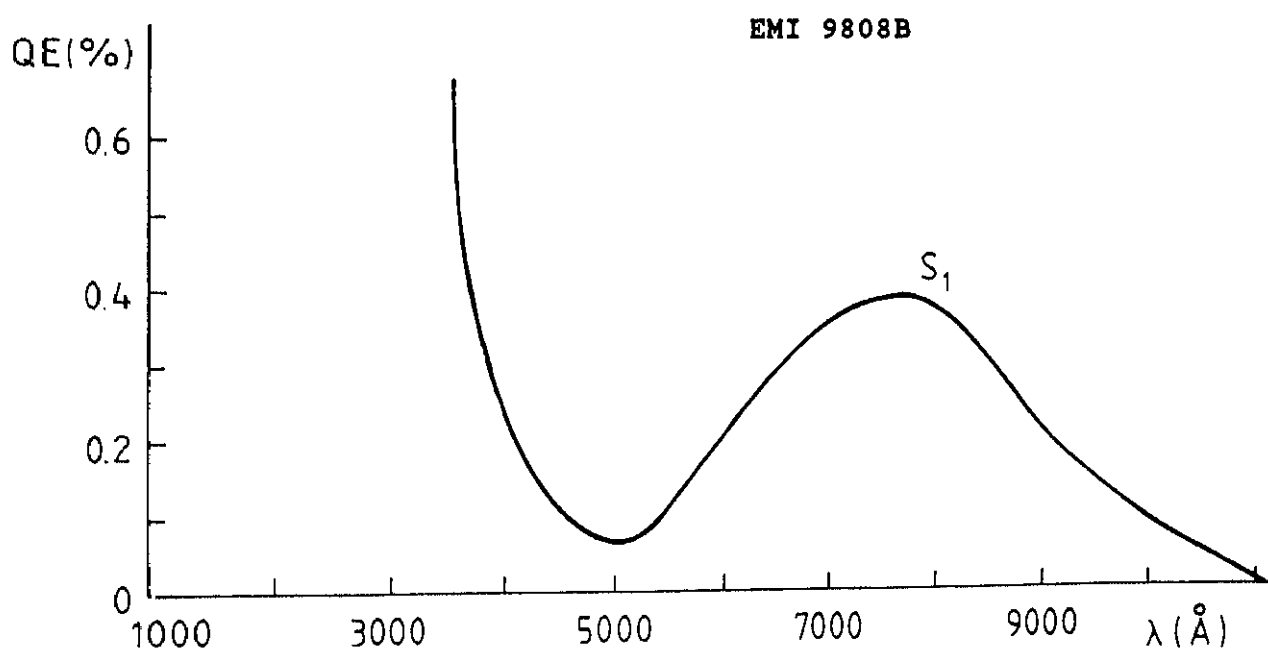
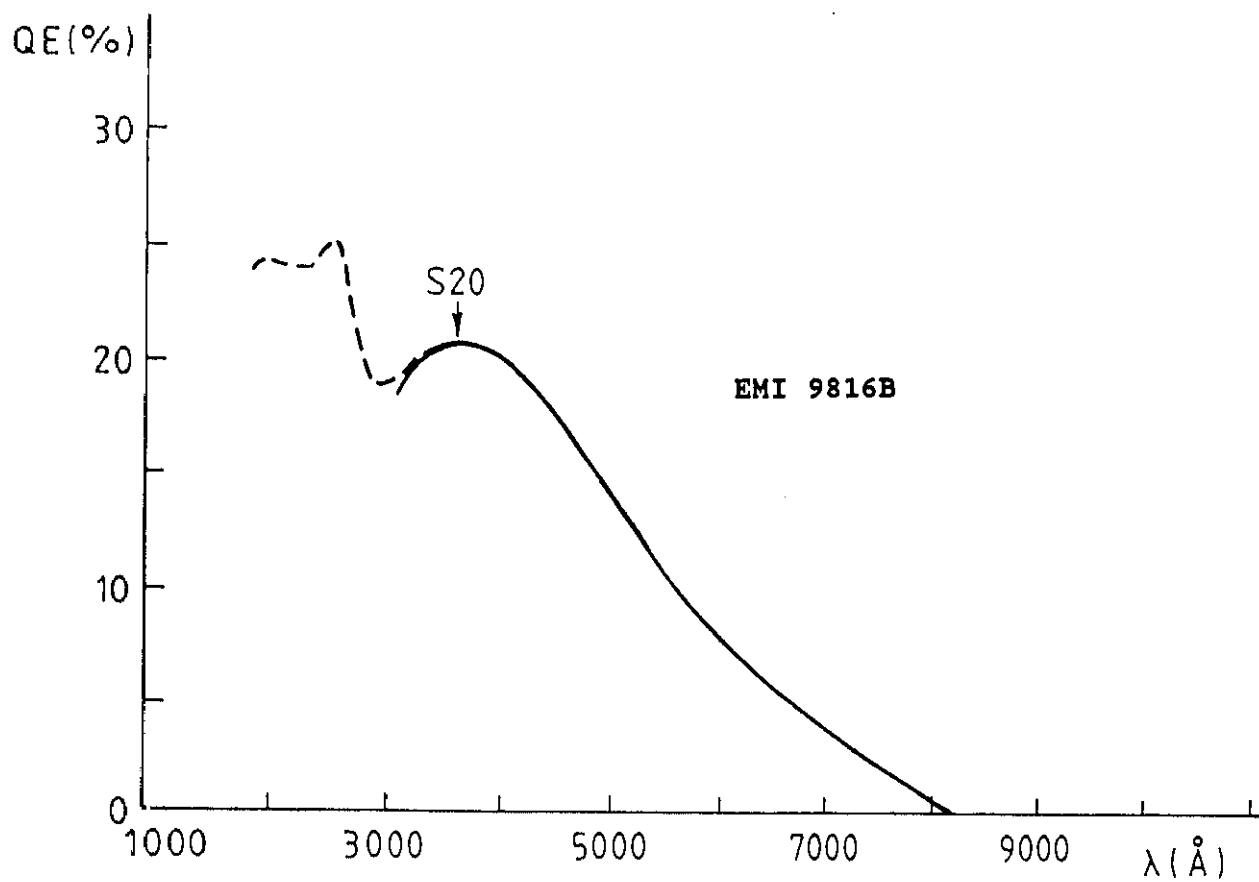
Como detectores se han utilizado dos fotomultiplicadores tipo EMI; el EMI 9816B, utilizado con el monocromador tipo Czerny-Turner de respuesta espectral S20 sensible entre 3000 y 8000 Å, y el EMI 9808B, utilizado con el monocromador tipo Eagle de respuesta espectral S1 sensible entre 4000 y 11.000 Å, dichas respuestas espectrales aparecen en la figura I.30.

Los fotomultiplicadores se han enfriado con nieve carbónica para disminuir la corriente de oscuridad debida a la emisión termoiónica del fotocátodo y así mejorar la relación



**FIGURA I.29** Monocromador en montaje tipo Eagle, para estudiar la región infrarroja

- A** Mecanismo de desplazamiento y giro de la red
- B** Método de funcionamiento
- C** Disposición espacial donde se observa la radiación desviada verticalmente



**FIGURA I.30** Respuestas de los fotomultiplicadores EMI 9816B y EMI 9808B

señal- ruido.

#### I.7.2.2 Instrumentación electrónica

Los impulsos del fotomultiplicador son recogidos por un preamplificador, con el adecuado acoplo de impedancias, y por un amplificador. Una vez amplificada la señal pasa a un discriminador, y los impulsos son recogidos por el frecuencímetro, cuya señal de salida es registrada gráficamente.

Los esquemas del preamplificador, amplificador, discriminador y frecuencímetro son los mostrados anteriormente, figuras I.20, I.21, I.22 y I.23.

En la figura I.31 se presenta parte de los espectros obtenidos al utilizar el fotomultiplicador EMI 9816B y el monocromador tipo Czerny-Turner, y en la figura I.32 parte de los obtenidos con el fotomultiplicador EMI 9808B y el monocromador tipo Eagle.

#### I.7.2.3 Determinación de la eficiencia del sistema

La calibración del sistema completo se ha realizado obteniendo su respuesta, para las distintas longitudes de onda, a una lámpara de emisión conocida, como ya se ha indicado.

La fuente de radiación empleada como patrón ha sido una lámpara de filamento de Tungsteno Bausch & Lomb, modelo 33-33-15 de 45 W y 6.6 A, referenciada anteriormente, de la que se conoce su irradiancia espectral relativa  $E(\lambda)$ .

En la figura I.33 se muestra la curva de eficiencia relativa obtenida para el sistema formado por el monocromador Jobin-Yvon y el fotomultiplicador EMI 9816B, y en la figura I.34 para el constituido por el Eagle y el fotomultiplicador EMI 9808B. En ambos casos el error experimental estimado es menor que el 5 %. Los segundos órdenes se han evitado mediante la colocación a la entrada del monocromador de un filtro de corte en 5100 Å, cuya curva de transmitancia puede verse en la figura I.35

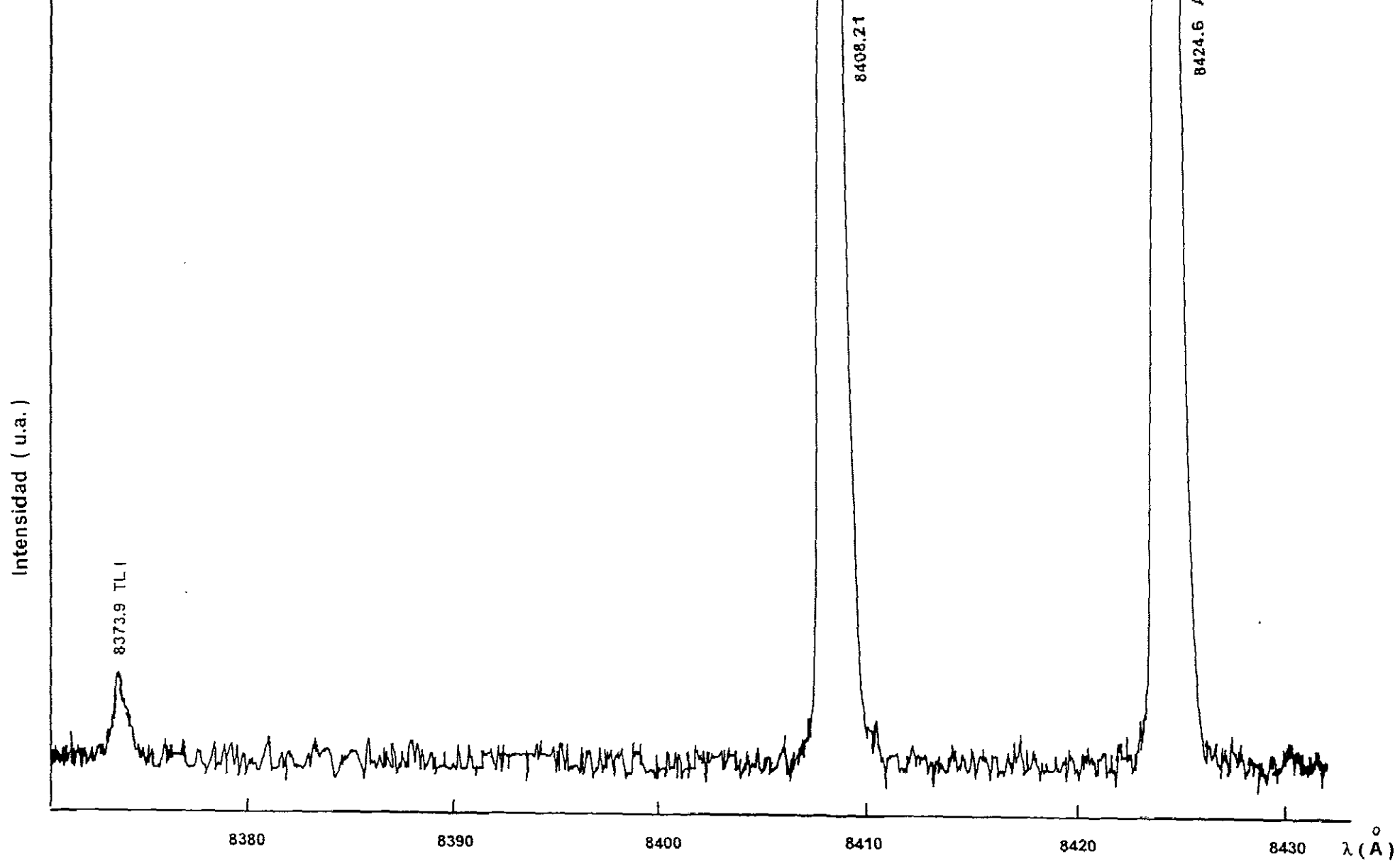


FIGURA I.31 Parte del espectro obtenido con el monocromador Czerny-Turner de 1 m y el fotomultiplicador EMI 9816B

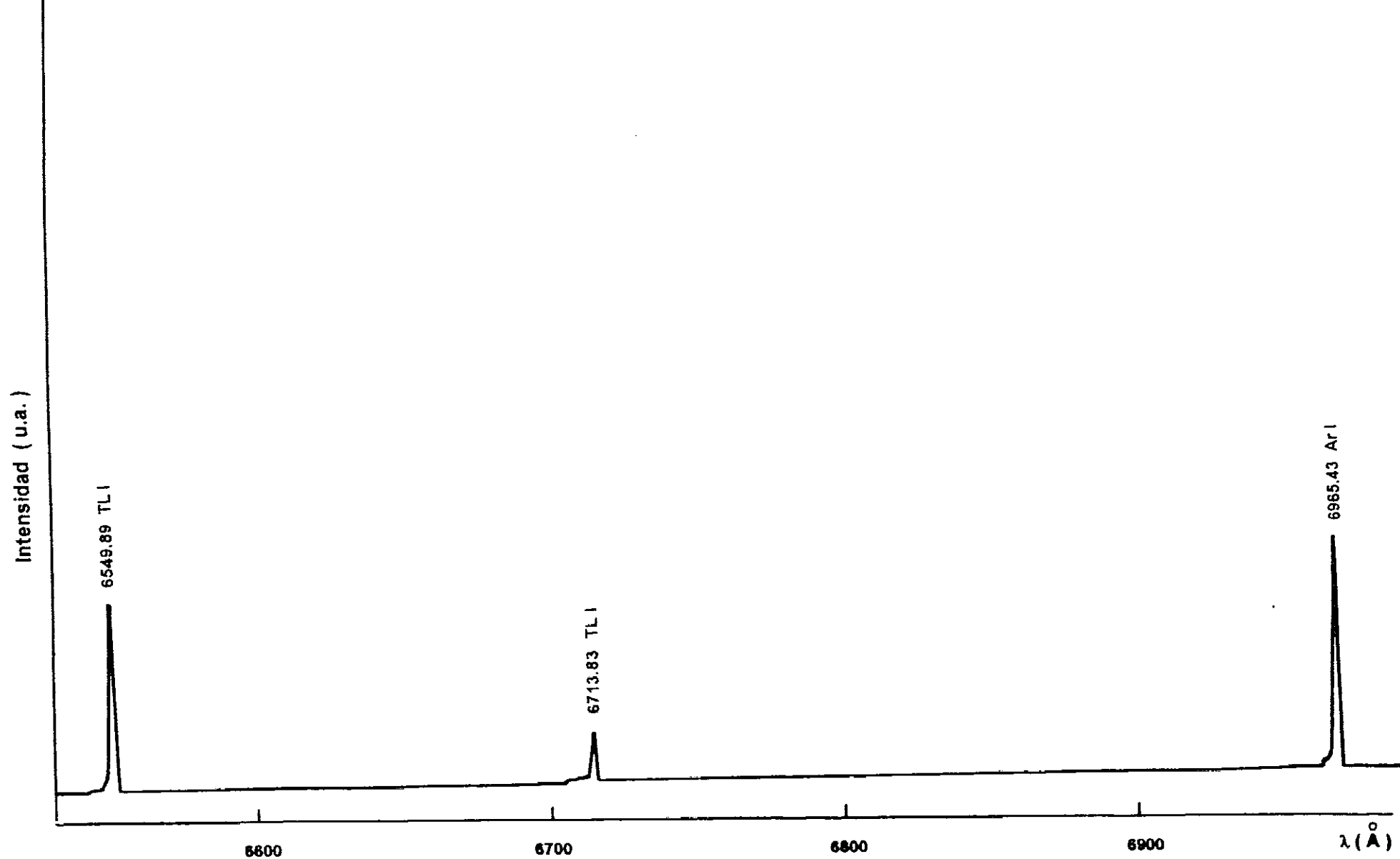


FIGURA I.32 Parte del espectro obtenido con el monocromador Eagle y el fotomultiplicador EMI 9808B

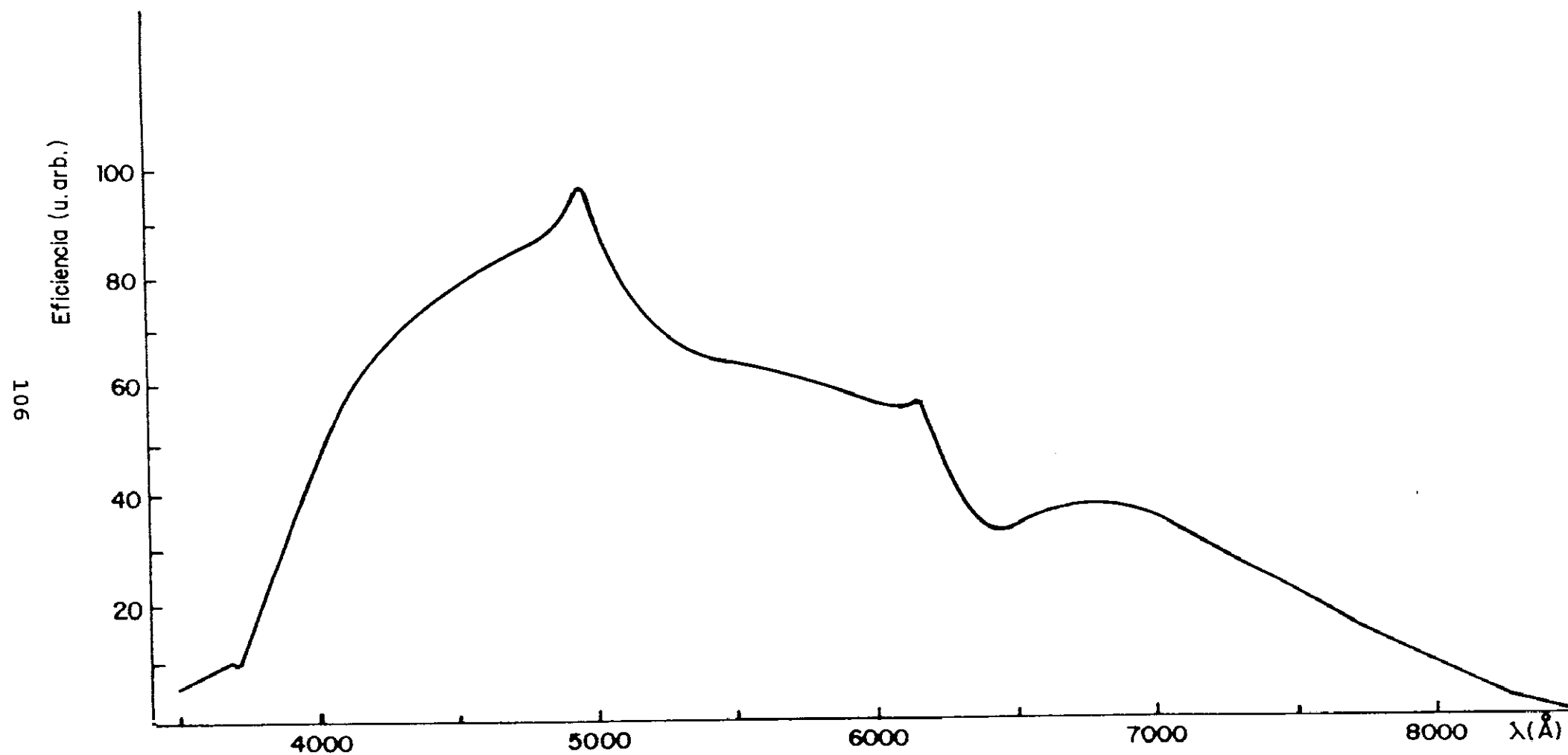


FIGURA I.33 Eficiencia del sistema: monocromador Czerny-Turner de 1 m y el fotomultiplicador EMI 9816B

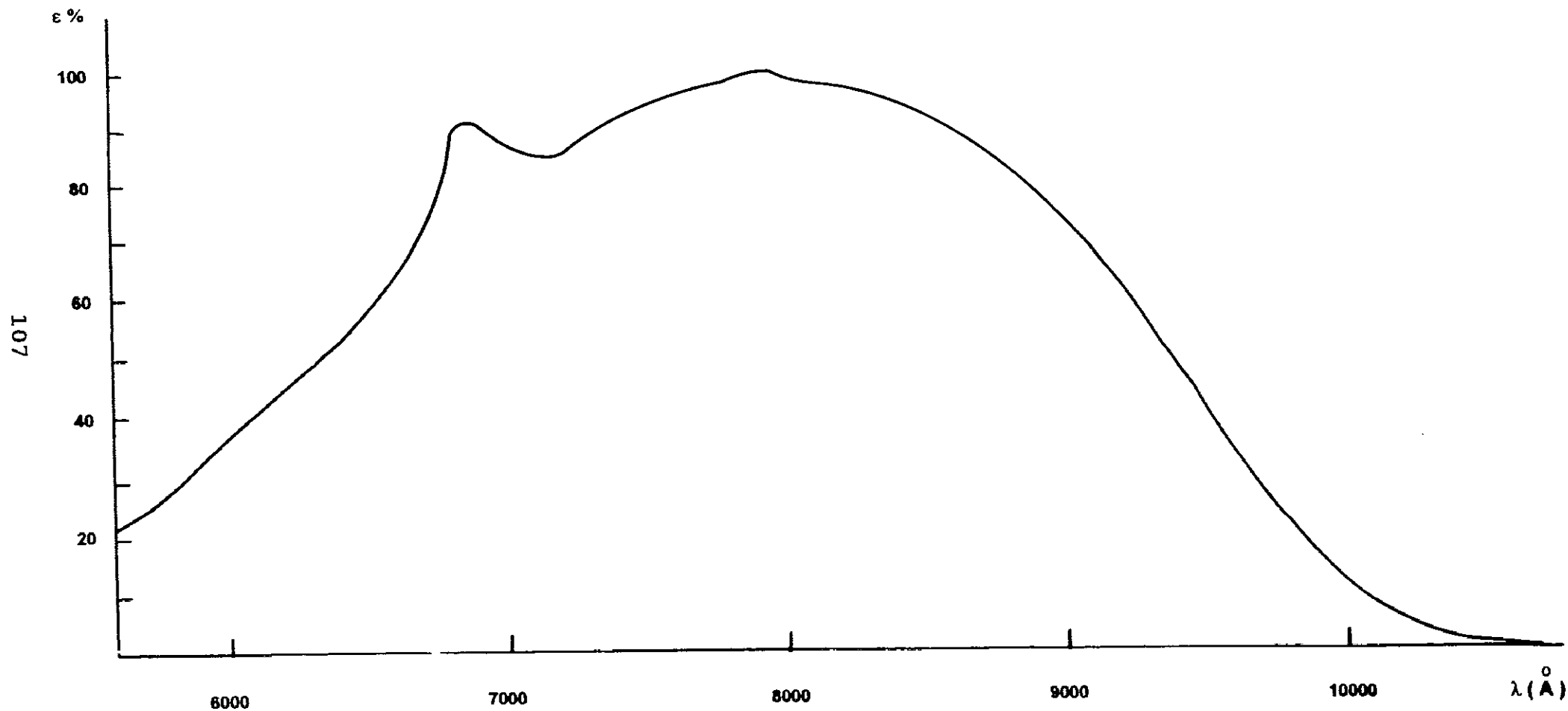


FIGURA I.34 Eficiencia del sistema: monocromador Eagle y el fotomultiplicador EMI 9808B



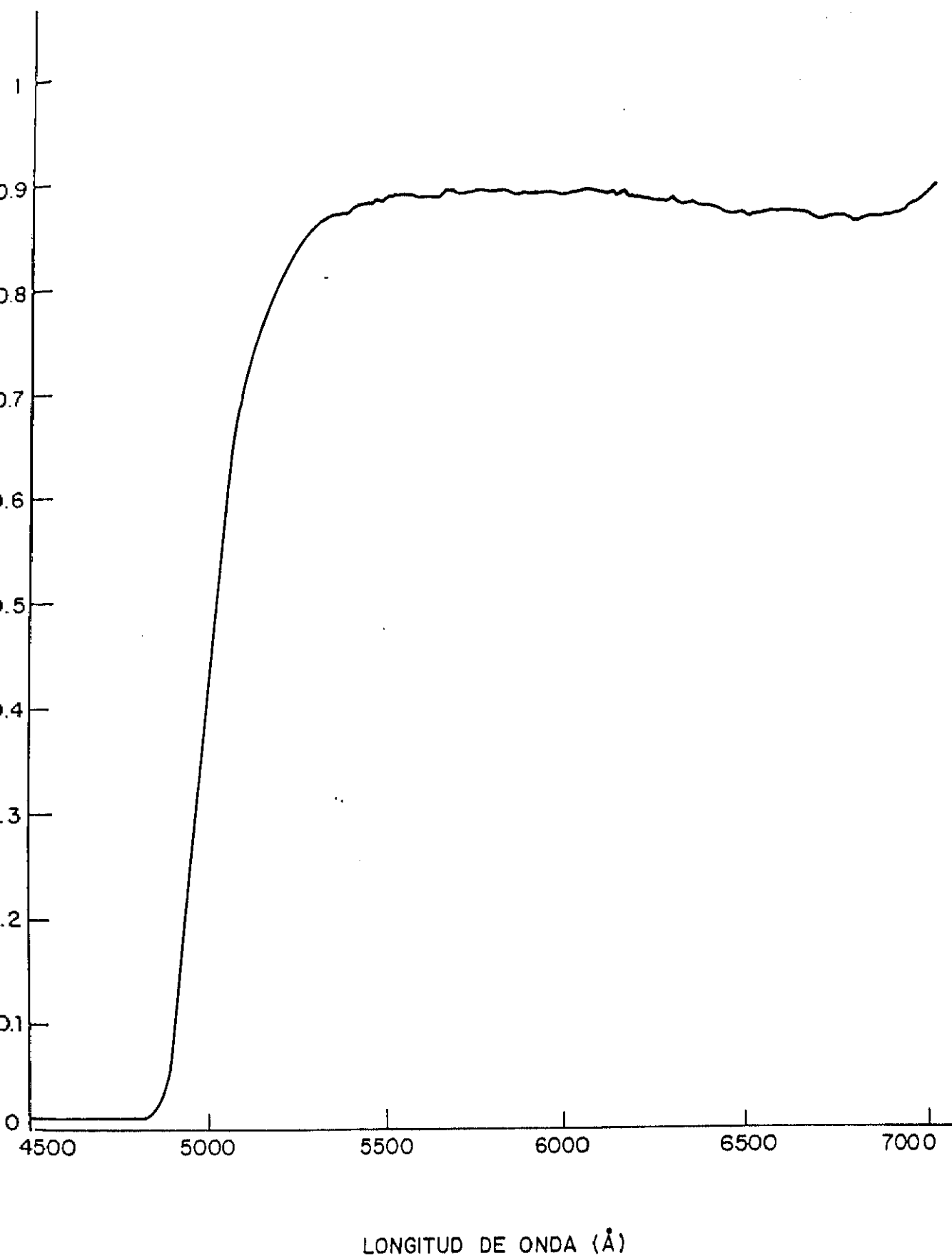


FIGURA I.35 Transmitancia del filtro utilizado para eliminar segundos órdenes

y otro filtro de corte en 7100 Å cuya curva de transmitancia puede verse en la figura I.36.

### **I.7.3 Dispositivo experimental para la medida de probabilidades de transición en el margen (10.000-17.000) Å**

En la figura I.37 se presenta un diagrama bloque del dispositivo experimental utilizado para la medida de las probabilidades de transición relativas en el margen (10000-17000) Å; este dispositivo experimental nos ha permitido medir en el margen (8500-17000) Å y así se han podido comparar los valores obtenidos con los distintos dispositivos experimentales descritos anteriormente, y poder dar una relación de probabilidades de transición relativas para el Tl I en el margen (2000-17000) Å, que ha sido uno de los objetivos de este trabajo.

La luz procedente de la lámpara, interrumpida periódicamente mediante un interruptor mecánico "chopper", se enfoca sobre la rendija de entrada del monocromador. Un detector de InGaAs detecta la luz procedente del monocromador, medida a través de unos filtros de banda y ampliándose en un convertidor de voltaje en frecuencia. Un detector en fase recoge dicha frecuencia, que una vez integrada es recogida en un registrador.

#### **I.7.3.1 Instrumentación óptica**

##### **a. Fuente emisora**

La fuente emisora ha sido la lámpara de Talio de descarga en arco, con Argón como gas en la descarga, que se encuentra a una presión de 1 Torr, alimentada con 0.9 A, ya mencionada.

##### **b. Monocromador**

El monocromador utilizado para seleccionar las longitudes de onda ha sido uno de montaje tipo Eagle descrito en el apartado I.7.2.1 de este capítulo.

##### **c. Detector de InGaAs**

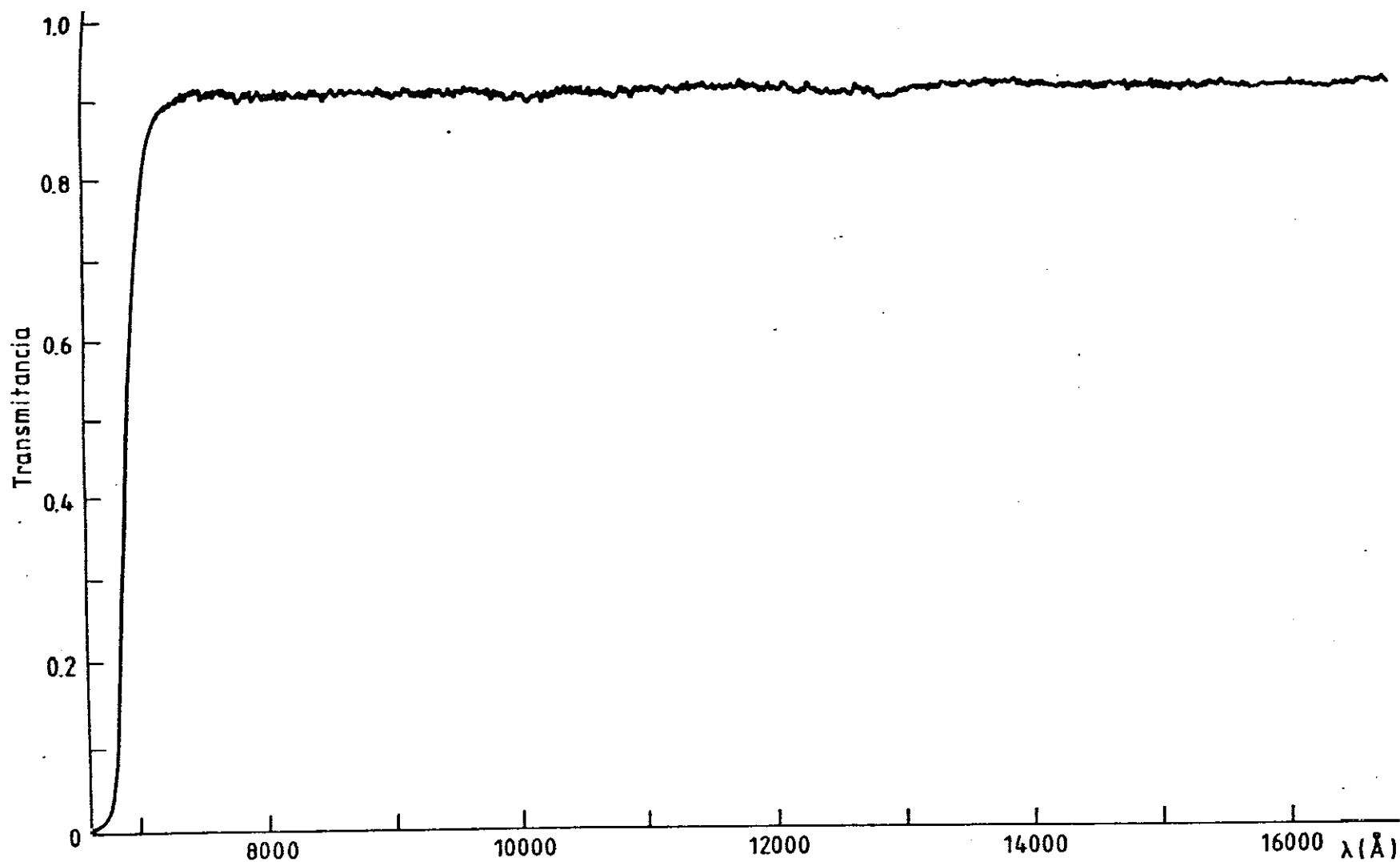
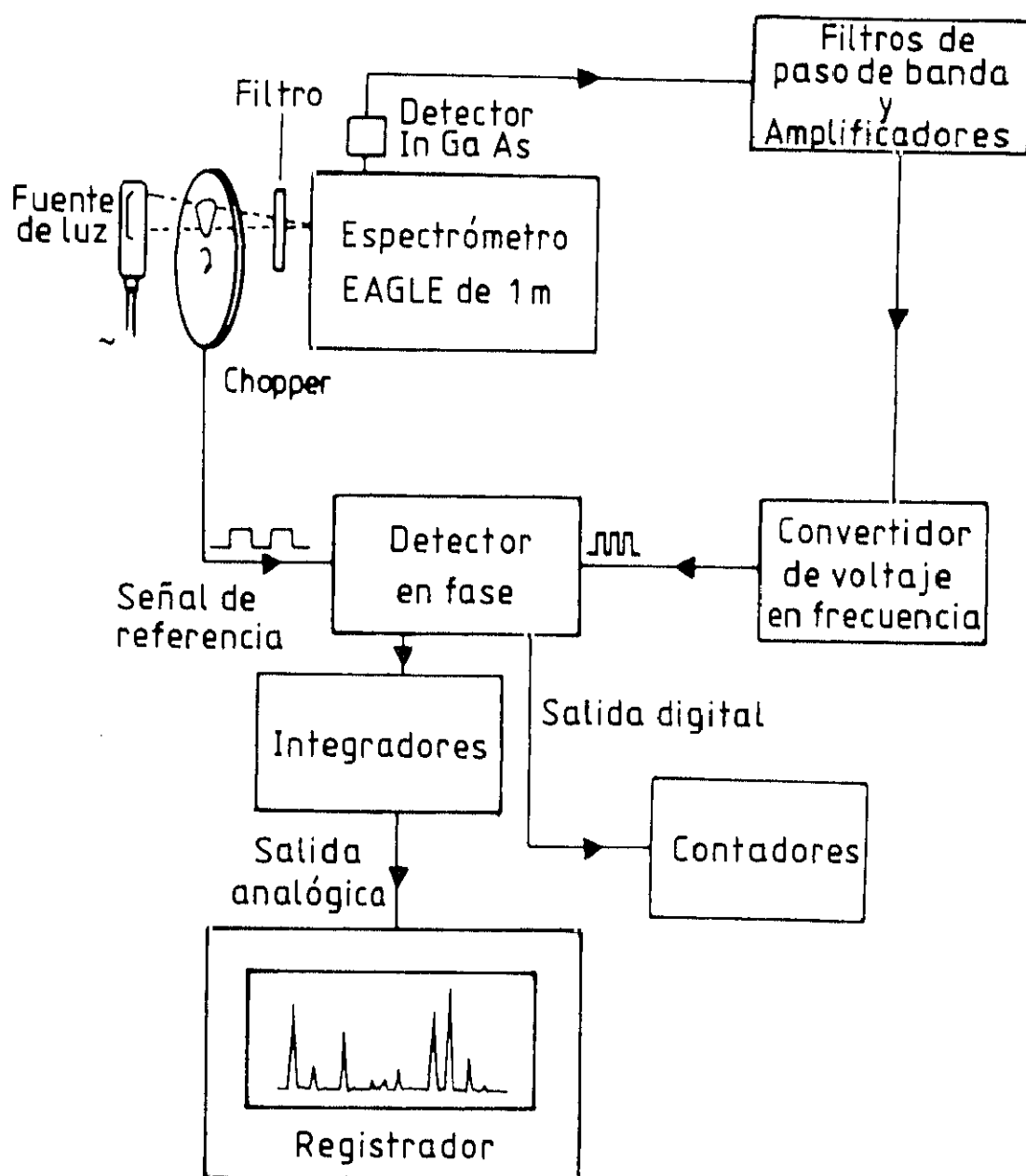


FIGURA I.36 Transmittancia del filtro con corte en 7100 Å utilizado para eliminar segundos órdenes



IGURA I.37 Dispositivo experimental para la medida de probabilidades de transición en el margen (10000-17000) Å

Al no existir fotomultiplicadores capaces de detectar el margen (10.000-17.000) Å, se ha empleado como detector un fotodiodo de InGaAs (EPITAXX 3000) de 3 mm de diámetro fotosensible, respuesta de 0.8 A/W a 1300 nm, y operando en modo fotovoltaico (sin tensión de polarización), lo cual presenta la ventaja de eliminar el ruido que pudiera provenir de la tensión de polarización.

Un fotodiodo no es más que una unión PN de material semiconductor que transforma radiación luminosa en una intensidad (o voltaje). En la actualidad, los fotodiodos de InGaAs compiten con los de Ge en la detección de radiación infrarroja, pero su mayor coeficiente de absorción y su mayor separación entre la banda de valencia y la banda de conducción permiten obtener valores apreciables de los parámetros que caracterizan a los fotodiodos como detectores: eficiencia cuántica, corriente de oscuridad e impedancia dinámica( ver figura I.38).

La eficiencia cuántica, o fracción de luz incidente que se convierte en corriente a una longitud de onda dada, es del 90 % para 1300 nm en los fotodiodos de InGaAs, frente al 70 % que presentan los fotodiodos de Ge; y para longitudes de onda de 1500 nm, la eficiencia cuántica de los primeros se mantienen en el 90 % mientras que la de los segundos desciende al 40 %, (refs.I.30 y I.58).

La corriente de oscuridad, o corriente que existe en un fotodiodo cuando sobre el mismo no está incidiendo luz, en los fotodiodos de Ge puede ser hasta 100 veces mas alta que en los de InGaAs.

La impedancia dinámica, o resistencia óhmica de un detector cuando no se le aplica ningún potencial de polarización, en un fotodiodo de InGaAs puede ser hasta 10 veces mas alta que en un fotodiodo de Ge de tamaño comparable; además los fotodiodos de Ge, tiene una mayor dependencia con la temperatura que los de InGaAs. Por tanto, este último tiene mejores propiedades de ruido a temperatura ambiente, que los de Ge de tamaño comparable

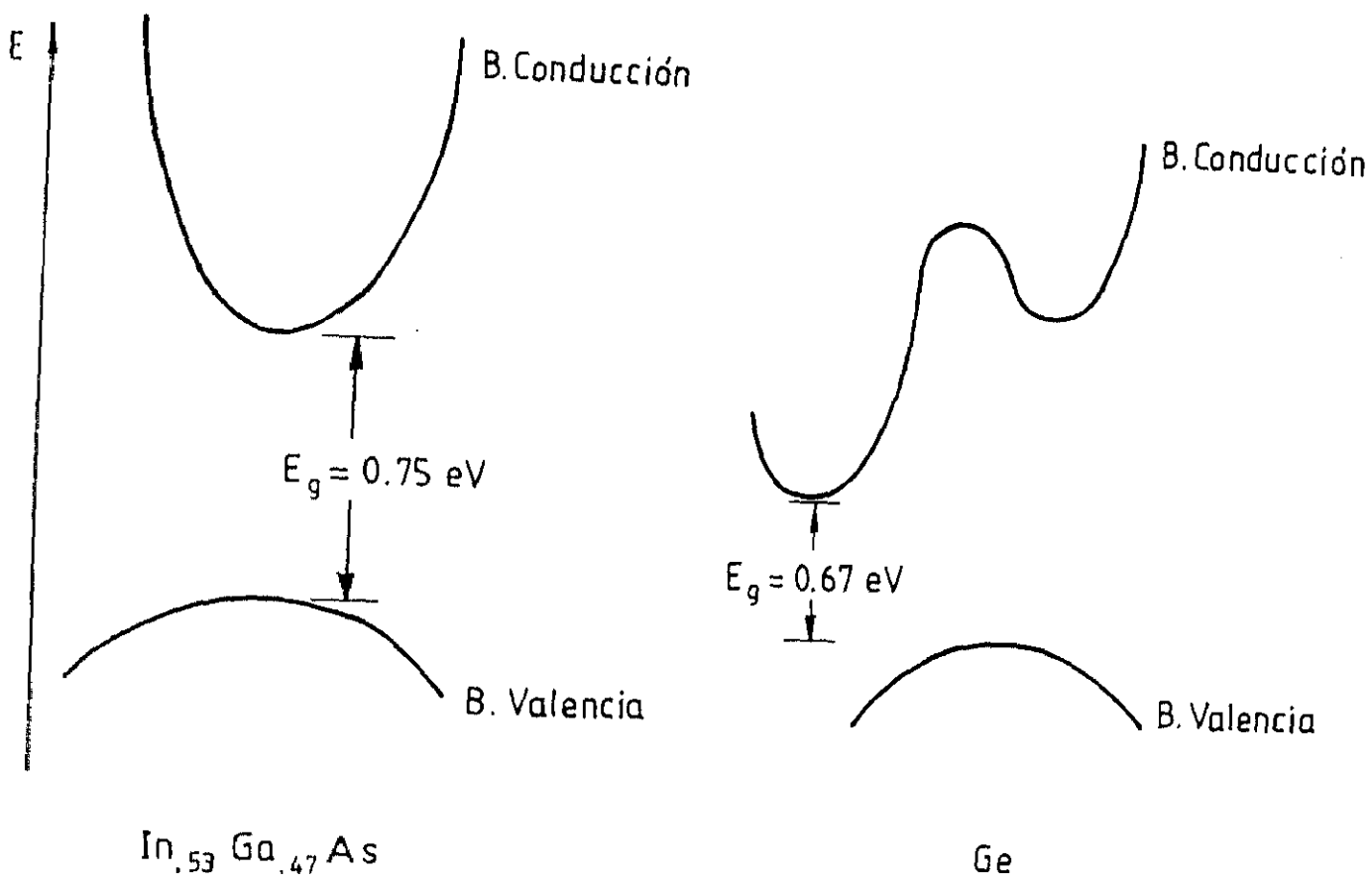


FIGURA I.38 Diagramas de bandas de energía para los fotodiodos de InGaAs y de Ge

enfriado por debajo de  $- 20^{\circ}\text{C}$ .

### I.7.3.2 Instrumentación electrónica

En la región espectral infrarroja las señales que proporcionan los detectores, de pocos mV, están acompañadas de gran cantidad de ruido, y por ello es imprescindible la utilización de algunas técnicas que permitan discriminarlas del ruido, como por ejemplo la detección en fase (PSD) (refs.I.59, I.60 y I.61).

La detección en fase consiste en la interrupción periódica del haz luminoso y la comparación entre las señales obtenidas en presencia y ausencia de luz, obteniéndose un valor promedio. En nuestro caso la luz procedente de la fuente emisora se interrumpe periódicamente a una frecuencia de 480 Hz mediante un interruptor mecánico "chopper", y con un sistema electrónico compuesto de:

- a) sistema de amplificación y filtros de paso de banda
- b) un convertidor de voltaje en frecuencia (CVF), y
- c) un detector en fase

restamos la señal de ruido de la que corresponde a ruido más luz procedente de la fuente espectral.

#### a) Sistema de amplificación y filtrado

En la figura I.39 se presenta el sistema de amplificación y filtrado utilizado en esta experiencia.

Como la ganancia del sistema ha de ser elevada a causa de lo débil de la señal, es esencial una primera etapa de filtrado para evitar la amplificación de las señales parásitas procedentes del detector, capaces de provocar incluso la saturación del sistema; las componentes parásitas de la señal a detectar pueden estar originadas por la radiación de fondo y el propio ruido térmico ó eléctrico del detector. Asimismo deben añadirse las lentas derivas del circuito electrónico de amplificación, lo que motiva la existencia de sucesivas etapas filtradoras. Cada una de estas etapas está formada por dos filtros, paso alto y paso bajo,

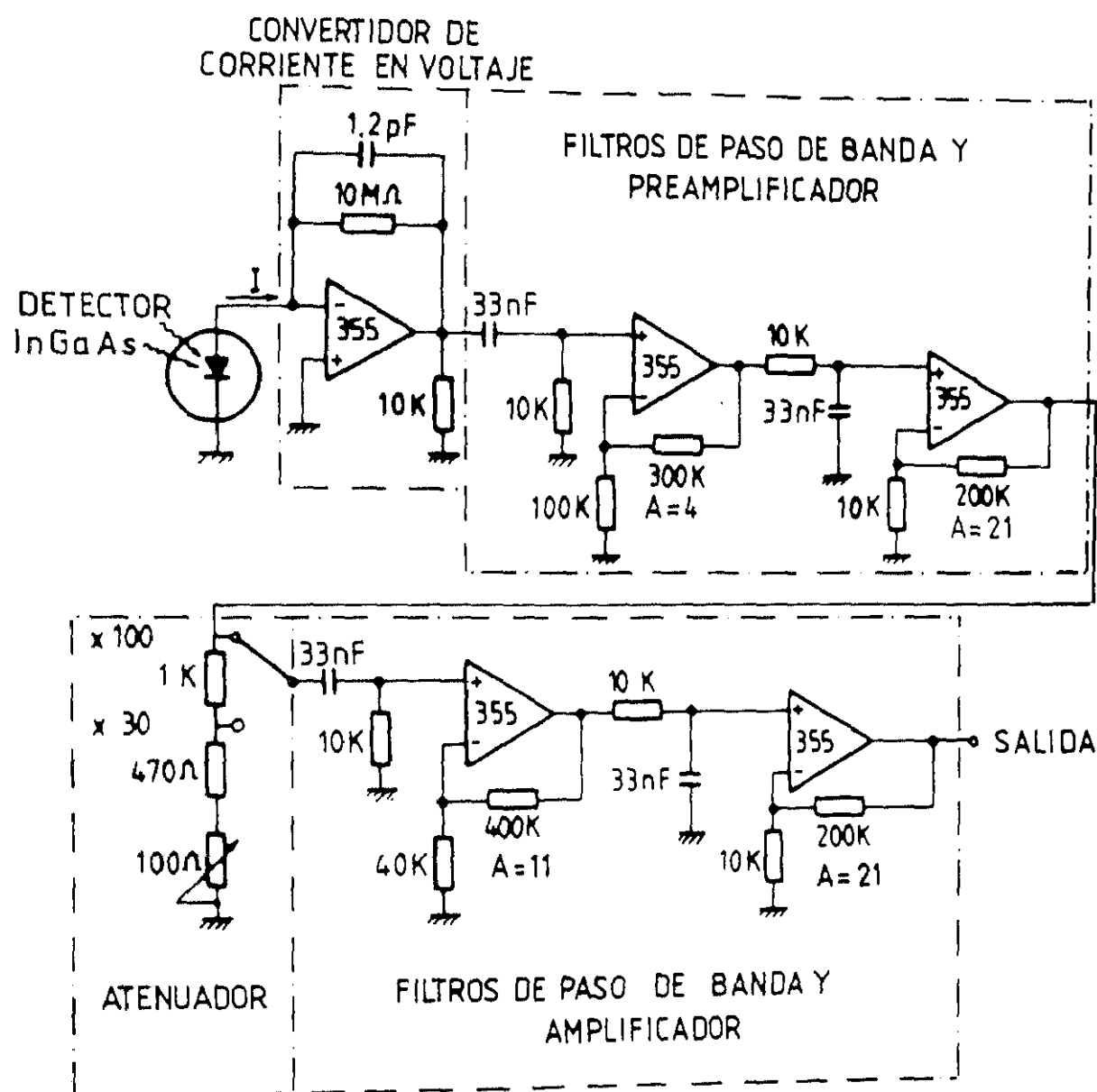


FIGURA I.39 Sistema de amplificación y filtrado



de frecuencia de corte de 480 Hz, la del "chopper", y ganancia total en voltaje de 80 para el preamplificador, cuya misión es la de conseguir el adecuado acoplo de impedancias, y de 230 para el amplificador. Los amplificadores operacionales utilizados son del modelo LF 355, debido a las pequeñas derivas que presentan frente a otros, así como por su elevada resistencia de entrada,  $10^{12} \Omega$ , y su gran rapidez de respuesta.

#### b. Convertidor de voltaje en frecuencia

Una vez que la señal analógica dada por el detector de InGaAs ha sido amplificada, y su paso de banda limitado al rango en el que se producen las señales de interés ( $\nu \approx 480$  Hz), la señal es digitalizada por un convertidor de voltaje en frecuencia (CVF) ICL 8038, cuyo esquema se presenta en la figura I.40 junto con el del detector en fase. Un circuito integrado ICL 8038, se caracteriza por generar una función periódica, de frecuencia linealmente variable con la tensión de entrada (o intensidad luminosa detectada). Su salida puede ser senoidal, triangular y cuadrada simultáneamente; en este trabajo hemos utilizado la salida cuadrada, valiéndolo la frecuencia de la onda de salida,

$$f = \frac{V_{in}}{10} \frac{2R_A - R_B}{C R_A^2}$$

donde  $R_A$ ,  $R_B$  y  $C$  se escogen de forma que la frecuencia no sobrepase los 150 KHz, y que la correspondiente intensidad de corriente que circula por el circuito esté comprendida entre  $1 \mu A < i < 5$  mA, siendo la óptima entre  $10 \mu A$  y  $1$  mA como aparece en el estudio detallado de la ref.62 ; y  $V_{in}$  es la diferencia entre la tensión de alimentación positiva del circuito y el voltaje de entrada  $V_g$ .

La linealidad especificada por el fabricante para el circuito es del 0.1 %, en un margen de frecuencia comprendida entre 0.001 Hz y 1 MHz. El circuito aquí utilizado, con  $R_A = R_B = 50$  K y  $C = 120$  pF, presenta, para una señal de entrada  $V_{in}$  entre 1 y 8.6 V, una respuesta lineal como puede verse en la figura I.41 . El circuito sumador conectado a la entrada del convertidor de voltaje en frecuencia, tiene por misión la de sumar a la

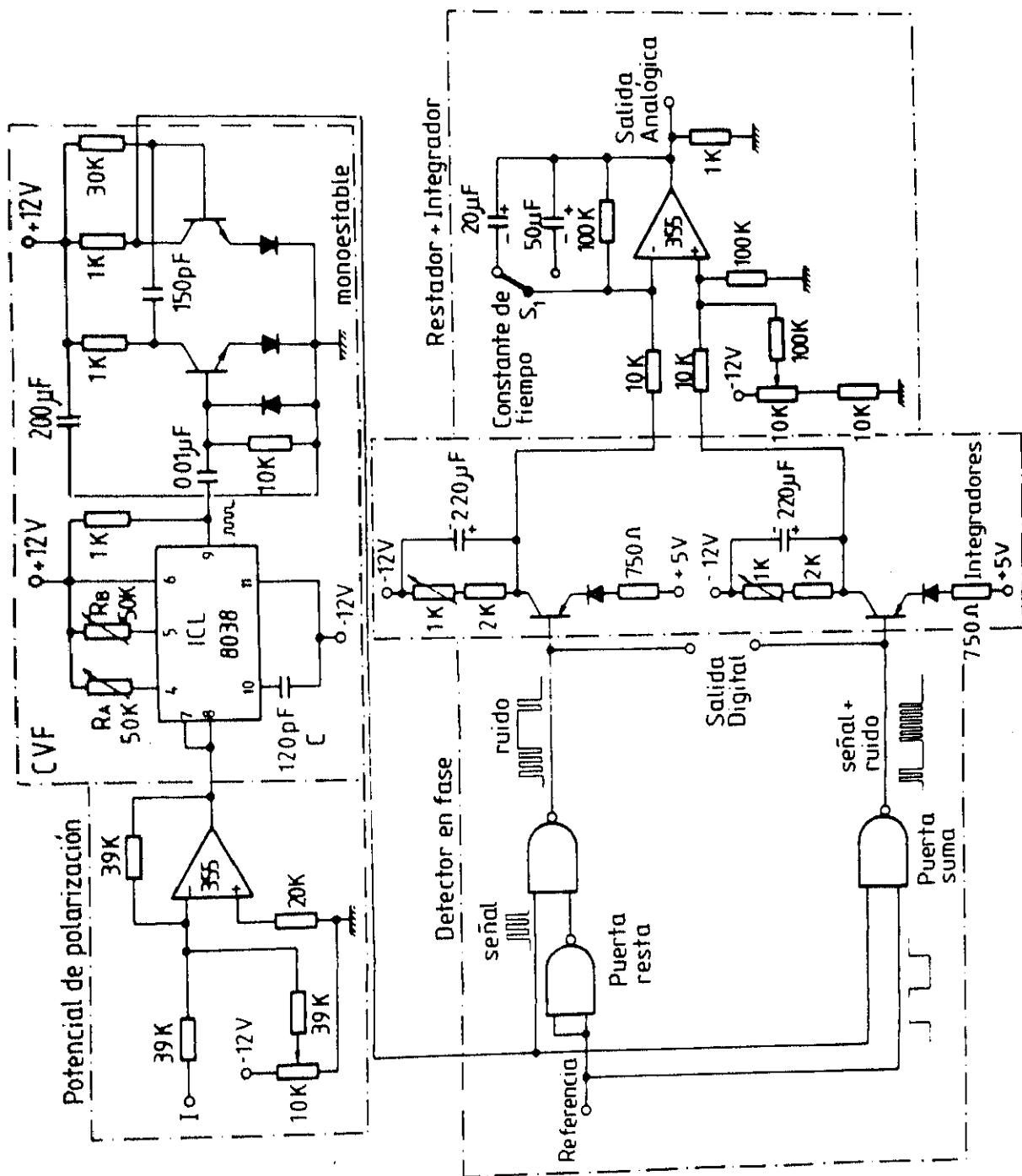


FIGURA 1.40 Convertidor de voltaje en frecuencia y detector en fase

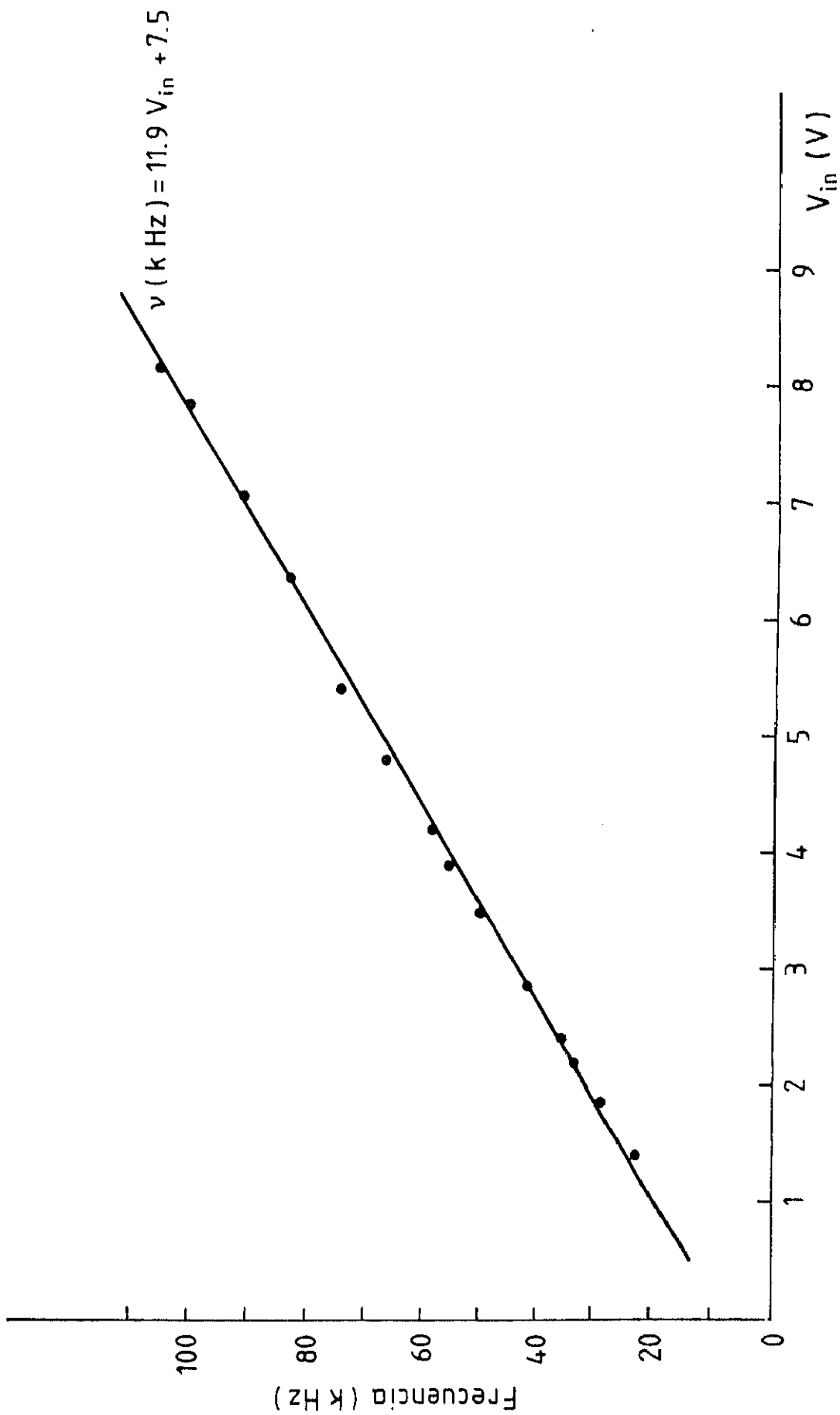


FIGURA I.41 Respuesta del convertidor de voltaje en frecuencia

tensión de entrada  $V_{in}$  un voltaje negativo fijo de referencia, necesario en nuestro caso para el correcto funcionamiento del CVF, cuya salida se lleva a un detector en fase, a través de un monoestable o formador de impulsos de anchura independiente de la frecuencia cuyo valor es  $3 \mu s$ .

### c. Detector en fase

El detector en fase (figura I.40), consta de tres puertas NAND (MM74C00) a las que llega simultáneamente la señal del convertidor de voltaje en frecuencia y la señal de referencia del "chopper"; durante el semiperiodo en que éste está abierto, la "puerta suma" deja pasar el correspondiente tren de impulsos (señal + ruido), mientras que la "puerta resta" no actúa, y por el contrario, durante el semiperiodo en que el "chopper" está cerrado es la "puerta resta" la que actúa dejando pasar el correspondiente tren de impulsos (ruido) mientras que la "puerta suma" no opera. Con estos impulsos se tiene una salida digital, si son almacenados en escalas o en ordenador, o bien una salida analógica si son integrados y sustraídos los correspondientes voltajes, que se llevan finalmente a un registrador gráfico.

El circuito sumador de la salida nos permite sumar a la señal analógica resultante el nivel de tensión continua deseado, y el interruptor  $S_1$  nos permite seleccionar la constante de tiempo de salida adecuada a la velocidad de barrido del monocromador.

Un ejemplo de los espectros obtenidos con el sistema descrito puede verse en la figura I.42.

### I.7.3.3 Determinación de la eficiencia del sistema

Conocer la eficiencia del sistema para todas las longitudes de onda es fundamental para poder comparar las intensidades medidas de las distintas líneas.

Como ya se ha dicho anteriormente, si se registra la respuesta del sistema,  $R(\lambda)$ , frente a una lámpara de emisión

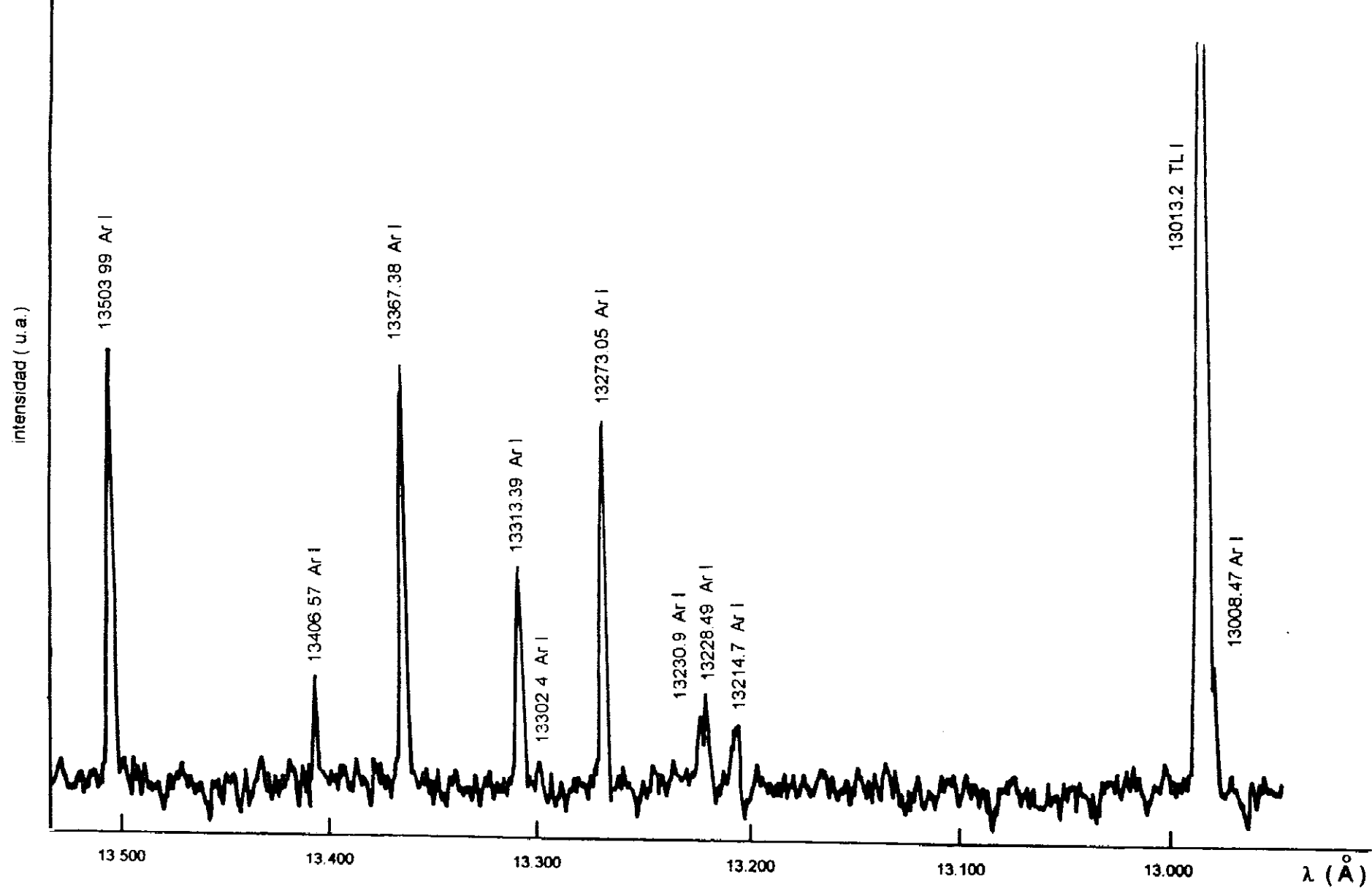


FIGURA I.42 Parte del espectro obtenido con el monocromador Eagle y el detector InGaAs

conocida  $N_f(\lambda)$ , para las distintas longitudes de onda, la eficiencia del sistema espectrométrico completo  $E(\lambda)$  es:

$$\frac{R(\lambda)}{N_f(\lambda)} = E(\lambda)$$

La emisión de la lámpara utilizada como patrón se ha determinado mediante una serie de filtros de banda estrecha y transmitancia conocida, cada una de los cuales dejaba pasar una determinada longitud de onda en el margen de interés (7.000 - 17.000) Å, y una termopila que, como es sabido, suministra una señal en voltios proporcional a la energía que recibe. Así, para cada longitud de onda  $\lambda$  seleccionada por un filtro, se obtuvo la energía emitida por la fuente mediante la lectura dada por la termopila  $V_T$  (en mV), a la que se restó el fondo correspondiente  $V_F$ ; conocida la transmitancia  $T$  del filtro, la emisión de la fuente en fotones/s ( $N_f$ ) es:

$$N_f = \frac{\lambda (V_T - V_F)}{T}$$

Representando los valores obtenidos de  $\lambda(V_T - V_F)/T$  frente a  $\lambda$ , se comprobó que la emisión de la fuente utilizada como patrón (a 95 V), en el rango de longitudes de ondas de interés, se ajustaba a la emisión del cuerpo negro a 2100 K. Como se sabe, ref. I.26, la energía por unidad de volumen  $u(\nu, T)$  emitida por el cuerpo negro a la frecuencia  $\nu$  y temperatura  $T$  viene dada por la expresión:

$$u(\nu, T) = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

, donde  $h$  es la constante de Plank,  $c$  es la velocidad de la luz y  $k$  es la constante de Boltzmann.

En la figura I.43 se muestra la curva de eficiencia  $E(\lambda)$  obtenida para cada longitud de onda, con un error experimental estimado menor del 5 %. Para evitar los segundos órdenes, se ha colocado a la entrada del monocromador un filtro con corte en

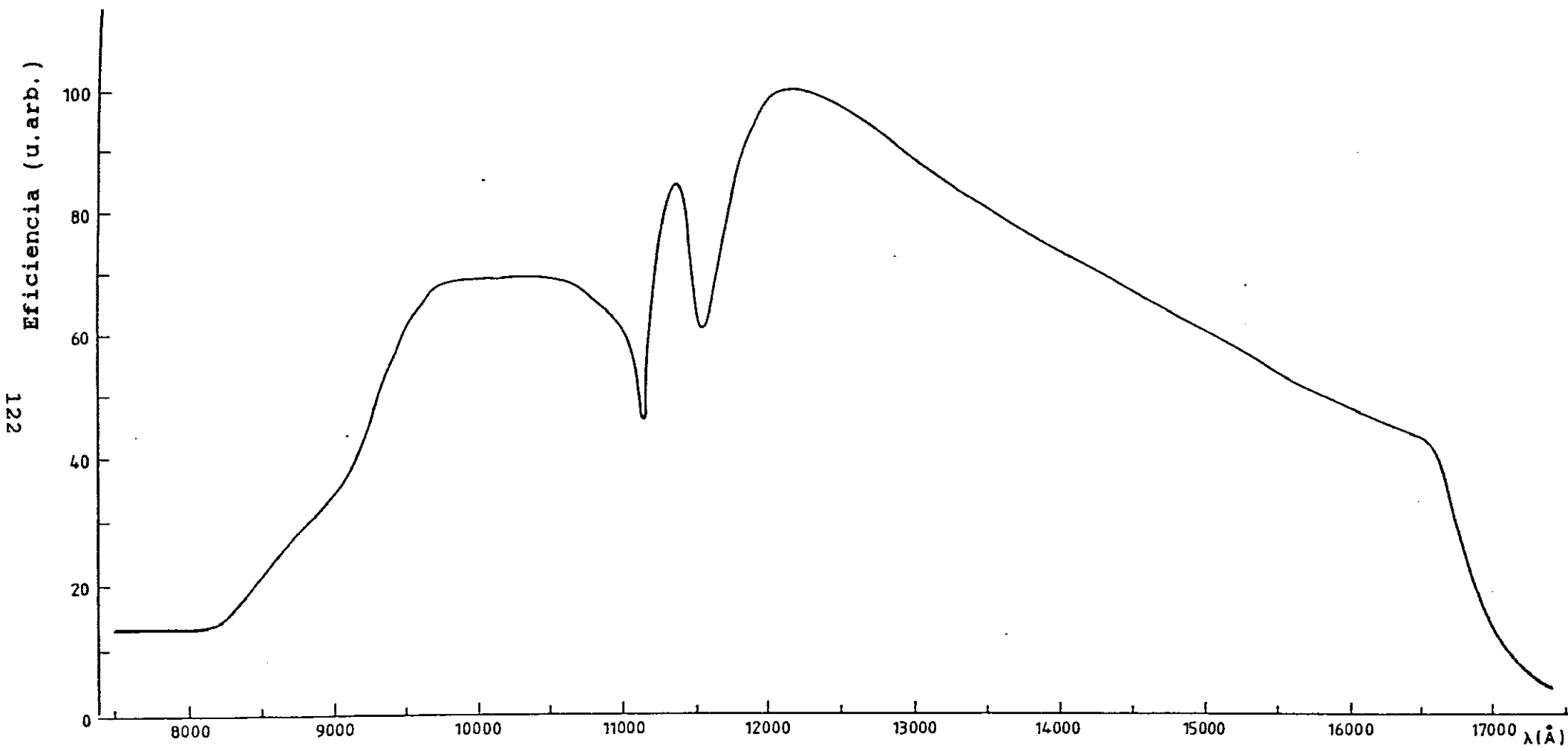


FIGURA I.43 Eficiencia del sistema experimental: monocromador Eagle de 1 m y el detector InGaAs

7100 Å cuya curva de transmitancia se ha mostrado en la figura I.36.

En la región entre 13.400 Å y 14.700 Å existen bandas de absorción debido al vapor de agua en el ambiente; en la figura I.44 se muestra parte del espectro obtenido en este trabajo donde se puede apreciar dichas bandas de absorción, que se han evitado mediante la introducción de sales desecantes en el interior del monocromador, y colocando la fuente de radiación lo más próxima posible a su rendija de entrada ( ver figura I.45).

### I.8 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS PROBABILIDADES DE TRANSICION EN Tl I Y Ar I

Se ha obtenido el espectro del Talio en el intervalo de 2.000 a 17.000 Å, utilizando los sistemas de detección descritos anteriormente y como fuente de emisión la lámpara de descarga en arco. Junto con las líneas correspondientes a las transiciones del Tl I aparecen líneas correspondientes a las transiciones del Ar I, gas de llenado.

Utilizando como fuente de emisión la lámpara de cátodo hueco descrita anteriormente, se han obtenido espectros del Talio en el intervalo de 2.000 a 7.000 Å con el sistema de detección descrito para dicho rango, apareciendo líneas del Tl I y Tl II junto con líneas del Ne I y Ne II, al ser el Neón el gas de llenado, y también, al ser el cátodo fundamentalmente de Plata, apareció la molécula de  $\text{Ag}_2$ , cuyo estudio se presenta en el capítulo III de esta memoria.

Para la identificación de las líneas obtenidas se han utilizado las tablas de A.R.Striganov (ref.I.63) y las tablas del Handbook of Chemistry and Physics(ref.I.64). Las longitudes de onda correspondientes a transiciones del átomo de Talio se obtuvieron a partir de los niveles de energía dados en las tablas de Moore (ref.I.21). Una vez identificadas las líneas de interés, se midieron las intensidades repetidamente, a fin de obtener una precisión estadísticamente buena en los valores de las



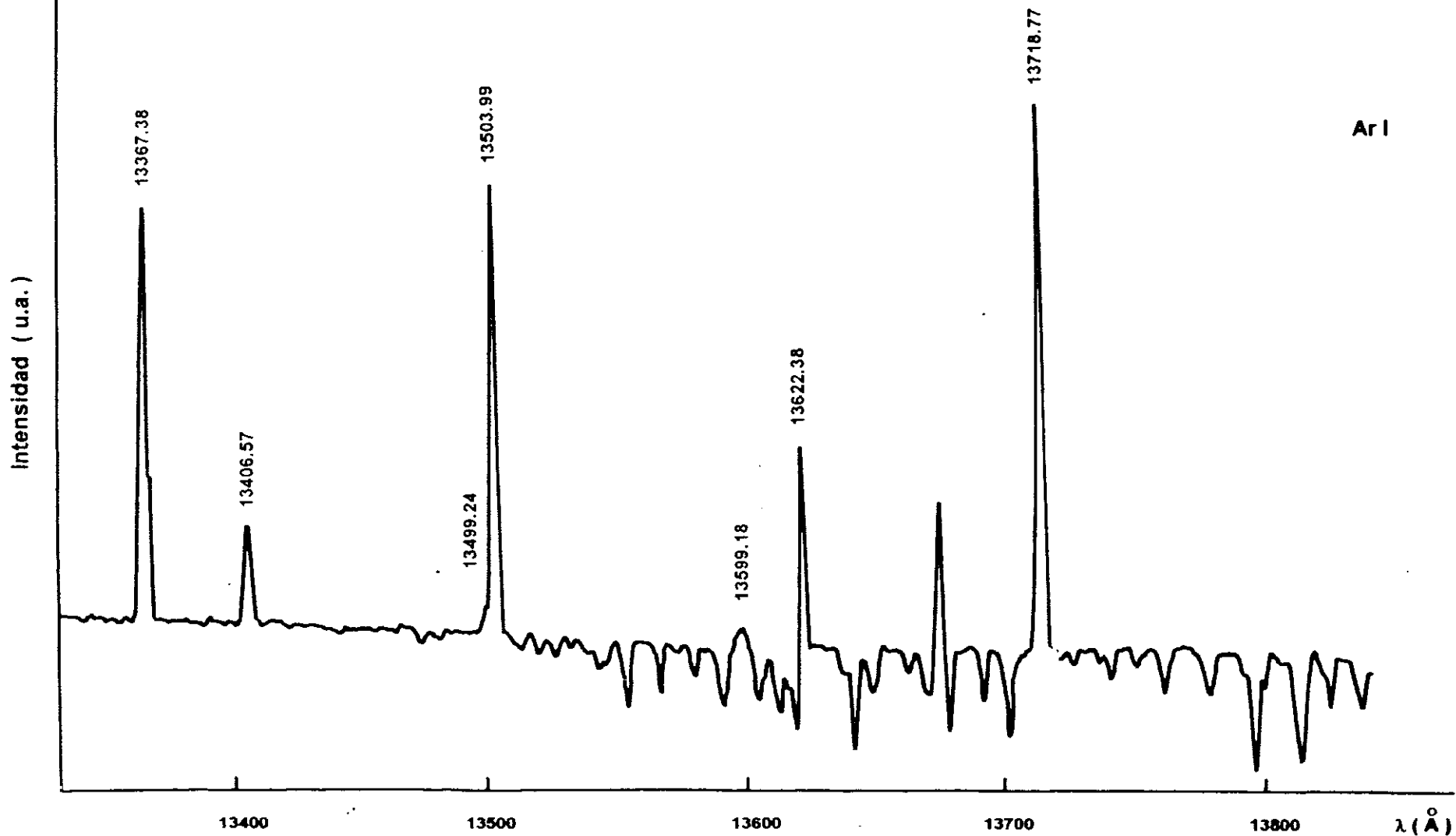


FIGURA I.44 Espectro donde se aprecian bandas de absorción debido al vapor de agua existente en el ambiente junto con líneas del Ar I

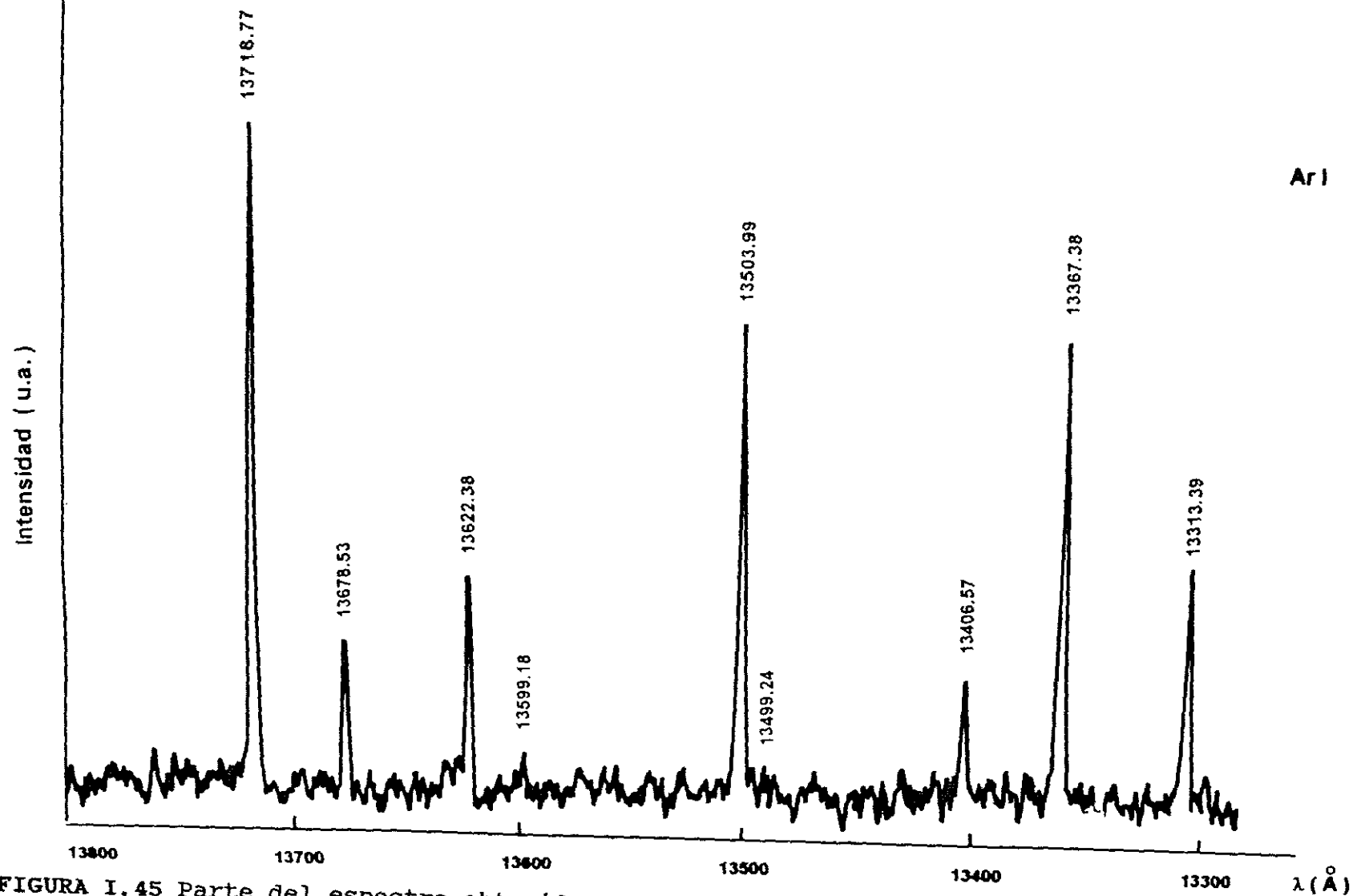


FIGURA I.45 Parte del espectro obtenido con el monocromador Eagle y el detector InGaAS donde se aprecia solo líneas infrarrojas del Ar I

intensidades de dichas líneas.

En la figura I.46 se puede observar algunas zonas del espectro del Tl I, destacando las líneas correspondientes a las transiciones  $6s6p^2\ ^4P_{1/2} \rightarrow 6s^26p^2P_{1/2}^0$  y  $6s\ 6p^2\ ^4P_{1/2} \rightarrow 6s^26p^2P_{3/2}^0$  de longitudes de onda 2210.7 Å y 2671.1 Å (en aire) respectivamente, mencionadas en el apartado I.6 de este capítulo. En la figura I.47 se muestra una parte de la zona correspondiente a las series de Rydberg  $nd\ ^2D_{3/2,5/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{3/2}^0$  ( $n = 10 - 23$ ).

### I.8.1 Razones de ramificación de líneas del Tl I y del Ar I

Los resultados obtenidos para las probabilidades de transición relativas de líneas con origen en los niveles  $ns\ ^2S_{1/2}$ ,  $np\ ^2P_{1/2,3/2}^0$  y  $nd\ ^2D_{3/2,5/2}$  del Tl I se presentan en la tabla I.7 (normalizados al valor más alto), y en la tabla I.8 los resultados obtenidos para las probabilidades de transición de líneas con origen en los niveles del Ar I:

$$3d\ \left[\frac{3}{2}\right]_1^0, 3d\ \left[\frac{5}{2}\right]_2^0, 3d\ \left[\frac{7}{2}\right]_3^0, 3d'\left[\frac{3}{2}\right]_1^0, 3d'\left[\frac{3}{2}\right]_2^0, 3d'\left[\frac{5}{2}\right]_2^0, \\ 5s\ \left[\frac{3}{2}\right]_1^0, 5s\ \left[\frac{3}{2}\right]_2^0, 5s'\left[\frac{1}{2}\right]_0^0, 4p\ \left[\frac{3}{2}\right]_1^0, 4p\ \left[\frac{3}{2}\right]_2^0, 4p\ \left[\frac{5}{2}\right]_2^0, \\ 4p\ \left[\frac{1}{2}\right]_1^0, 4p'\left[\frac{3}{2}\right]_2^0, 4p'\left[\frac{3}{2}\right]_1^0 \text{ y } 4p'\left[\frac{1}{2}\right]_1^0$$

; valores todos ellos obtenidos al utilizar como fuente de emisión una lámpara de descarga en arco de características mencionadas anteriormente.

En el caso del Tl I, las líneas correspondientes a transiciones con longitud de onda en el margen (2.000-7.000) Å se han obtenido con un monocromador Czerny-Turner de 1.20 m de distancia focal y un fotomultiplicador EMI 9558QB. Las correspondientes al margen (6.000-17.000) Å se han obtenido con los otros tres dispositivos descritos anteriormente (I.7.2 y I.7.3). Se han relacionado las intensidades de las líneas obtenidas con los diferentes dispositivos por medio de las líneas que se solapan. Así se han obtenido los valores correspondientes a las probabilidades de transición relativas que se presentan en la tabla I.7.

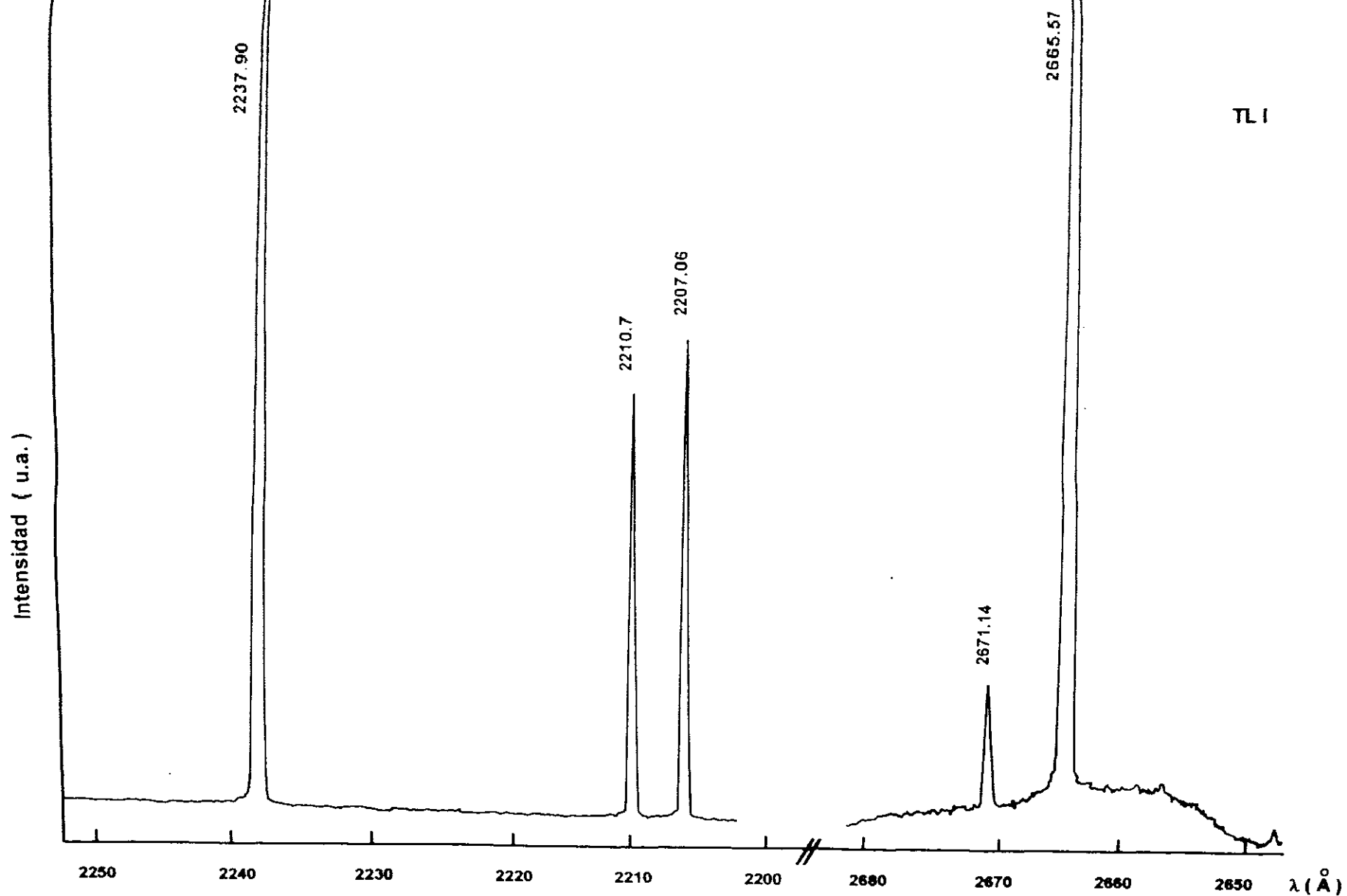


FIGURA I.46 Parte del espectro obtenido con el monocromador Czerny-Turner de 1.20 m y el fotomultiplicador EMI 9558QB y lámpara de descarga en arco

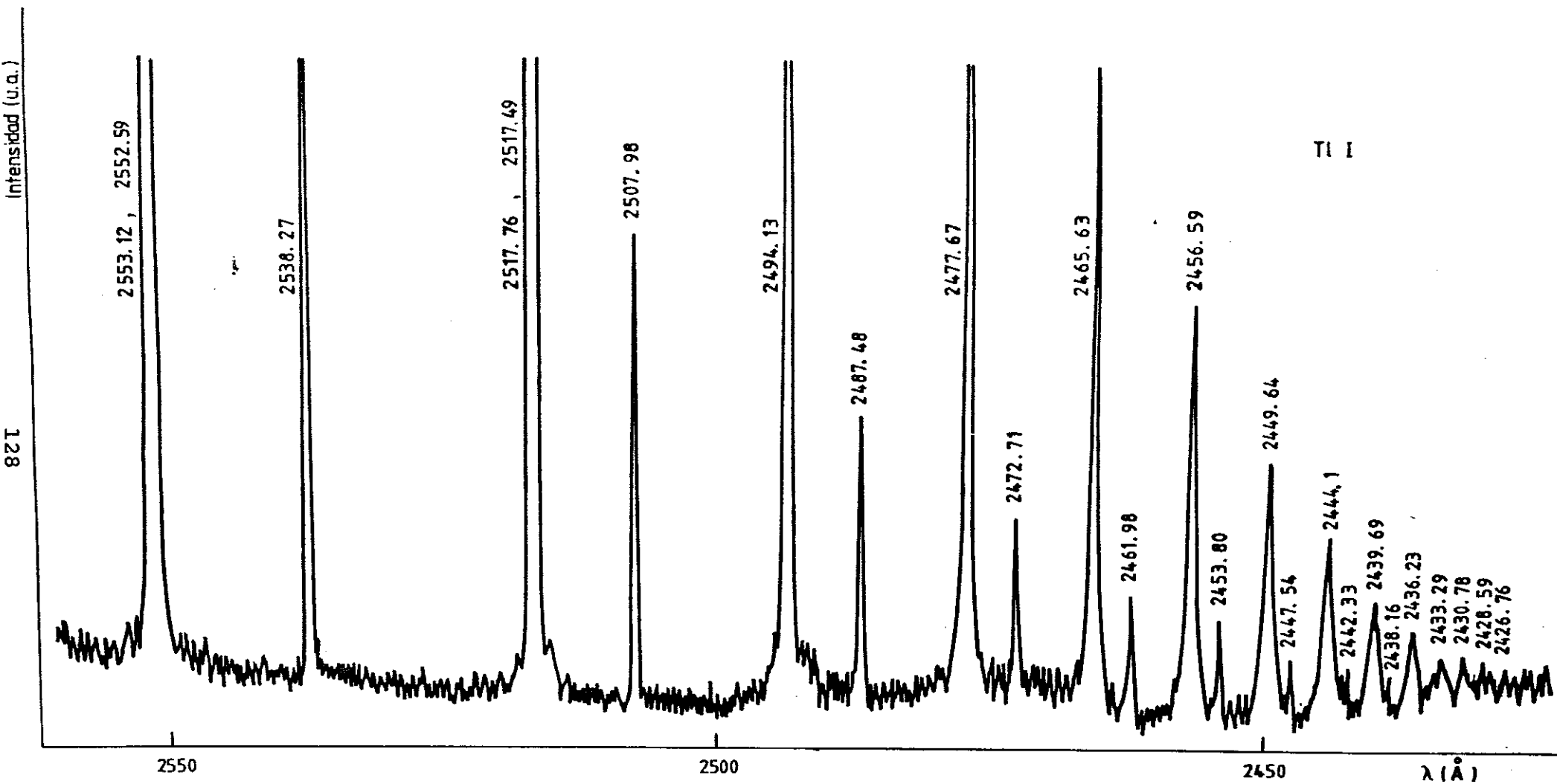


FIGURA I.47 Parte del espectro obtenido con el monocromador Czerny-Turner de 1.20 m y el fotomultiplicador EMI 9558QB y lámpara de descarga en arco

Para obtener las líneas infrarrojas del Ar I que aparecen en la tabla I.8 se ha utilizado el dispositivo monocromador Eagle de 1 m y fotomultiplicador EMI 9808B en el margen (7.000-10.000) Å, y el mismo monocromador con el detector InGaAs en el margen (9.000-17.000) Å, sirviéndonos las líneas sacadas con el monocromador tipo Czerny-Turner de 1 m y el fotomultiplicador EMI 9816B como comprobación.

Los errores experimentales son debidos principalmente a la medida de la eficiencia espectral en la zona de empalme de diferentes patrones (dado que se han utilizado dos lámparas para calibrar al no disponer de una para todo el margen deseado). Siendo dicho error del orden del 5 % para líneas que cubren todo el margen, e inferior al 3 % para líneas que no estén en diferentes lados de la zona de empalme. Los errores debidos a las desviaciones estadísticas también se han tenido en cuenta obteniéndose un error total que no ha superado el 10 % en el peor de los casos. Para las líneas muy débiles únicamente se ha podido determinar un límite superior a su intensidad relativa.

Al utilizar como fuente de emisión la lámpara de cátodo hueco descrita anteriormente, se han obtenido intensidades relativas para líneas del Tl I con origen en los niveles  $ns^2S_{1/2}$  ( $n = 7-10$ ) y  $nd^2D_{3/2,5/2}$  ( $n = 6$  y  $7$ ), que se presentan en la tabla 9.

El error estimado para estas líneas es del orden del 5 %, salvo para las líneas cuya longitud de onda está entre 3600 y 4000 Å, ya que al ser la zona de empalme en la calibración, es algo mayor sin superar el 7 %.

### I.8.2 Probabilidades de transición de líneas infrarrojas del Ar I Resultados

Para las transiciones estudiadas del Ar I las probabilidades de transición relativas se han puesto en escala absoluta utilizando la regla de la suma de fuerzas de línea, expresión [I.33], en donde la parte radial  $P_{11}^2$ , se ha calculado

**TABLA I.7 PROBABILIDADES DE TRANSICION RELATIVAS DE LINEAS**  
**CON ORIGEN EN LOS NIVELES ns  $^2S_{1/2}$ , np  $^2P_{1/2,3/2}$  Y**  
**nd  $^2D_{3/3,5/2}$  DEL TI I.**

Probabilidades de transición relativas					
Transición N.Sup. N.Inf.	línea $\lambda_{\text{aire}}(\text{\AA})$	Este trabajo	Transición N.Sup. N.Inf.	línea $\lambda_{\text{aire}}(\text{\AA})$	Este trabajo
$7s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	3775.8	473.2	$17s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2059.8	-
	$6p^2P_{3/2}^0$ 5350.5	1000		$6p^2P_{3/2}^0$ 2453.8	70 e-6
$8s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2580.2	8.30	$18s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2055.4	-
	$6p^2P_{3/2}^0$ 3229.8	13.9		$6p^2P_{3/2}^0$ 2447.5	56 e-6
$9s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2316.0	0.46	$19s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2051.7	-
	$6p^2P_{3/2}^0$ 2826.2	0.69		$6p^2P_{3/2}^0$ 2442.3	36 e-6
	$7p^2P_{1/2}^0$ 11100.3	0.12	$20s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2048.8	-
	$7p^2P_{3/2}^0$ 12488.7	0.15		$6p^2P_{3/2}^0$ 2438.2	30 e-6
$10s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2207.1	0.18	$6d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2768.0	47.1
	$6p^2P_{3/2}^0$ 2665.7	0.19		$6p^2P_{3/2}^0$ 3529.5	39.4
	$7p^2P_{1/2}^0$ 8976.7	0.19	$6d^2D_{5/2} \rightarrow 6p^2P_{3/2}^0$	3519.3	78.9
	$7p^2P_{3/2}^0$ 9863.4	0.46		$6p^2P_{3/2}^0$ 2379.7	2.9
$11s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2151.9	0.020	$7d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2921.6	2.1
	$6p^2P_{3/2}^0$ 2585.7	0.021		$6p^2P_{3/2}^0$ 12732.9	0.80
	$7p^2P_{1/2}^0$ 8129.9	0.0060	$7p^2P_{3/2}^0$ 14593.9	0.19	
	$7p^2P_{3/2}^0$ 8850.5	0.0075			
$12s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2119.0	0.0088	$7d^2D_{5/2} \rightarrow 6p^2P_{3/2}^0$	2918.4	8.8
	$6p^2P_{3/2}^0$ 2538.3	0.0078		$7p^2P_{3/2}^0$ 14518.2	1.1
$13s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2097.9	0.0042	$8d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2237.9	0.74
	$6p^2P_{3/2}^0$ 2508.0	0.0037		$6p^2P_{3/2}^0$ 2710.7	0.20
$14s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2083.5	0.0018		$7p^2P_{1/2}^0$ 9509.4	1.3
	$6p^2P_{3/2}^0$ 2487.5	0.0019		$7p^2P_{3/2}^0$ 10510.7	1.01
$15s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2073.1	-	$8d^2D_{5/2} \rightarrow 6p^2P_{3/2}^0$	2709.3	1.19
	$6p^2P_{3/2}^0$ 2472.7	0.0013		$7p^2P_{3/2}^0$ 3978.7	3.71
$16s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2065.6	-	$9d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2168.7	0.19
	$6p^2P_{3/2}^0$ 2462.0	95 e-6		$6p^2P_{3/2}^0$ 2609.9	0.036
				$7p^2P_{1/2}^0$ 8373.9	0.024
				$7p^2P_{3/2}^0$ 9140.5	0.0036

continuación Tabla I.7  $\longrightarrow$

Tabla I.7 continuación

Probabilidades de transición relativas						
Transición		línea $\lambda_{\text{aire}}(\text{\AA})$	Este trabajo	Transición		línea $\lambda_{\text{aire}}(\text{\AA})$
N.Sup.	N.Inf.			N.Sup.	N.Inf.	
$9d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2609.1	0.30	$16d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2449.6
	$7p^2P^0_{3/2}$	9130.0	0.068			0.0025
$10d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2129.3	0.063	$17d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2053.0
	$6p^2P^0_{3/2}$	2553.1	0.0091		$6p^2P^0_{3/2}$	-
	$7p^2P^0_{1/2}$	7816.5	0.0034	$17d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2444.1
	$7p^2P^0_{3/2}$	8480.3	20 e-5			0.0017
				$18d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2444.1
$10d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2552.5	0.33		$6p^2P^0_{3/2}$	0.0017
	$7p^2P^0_{3/2}$	8474.5	0.0070	$18d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2049.9
$11d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2104.7	0.023		$6p^2P^0_{3/2}$	-
	$6p^2P^0_{3/2}$	2517.8		$19d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2439.7
$11d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2517.8			$6p^2P^0_{3/2}$	0.0012
				$19d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2439.7
$12d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2088.2	0.012		$6p^2P^0_{3/2}$	0.0012
	$6p^2P^0_{3/2}$	2494.1	0.017	$20d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2047.4
$12d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2494.1	0.017		$6p^2P^0_{3/2}$	-
				$20d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2436.2
$13d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2076.6	0.007		$6p^2P^0_{3/2}$	59 e-6
	$6p^2P^0_{3/2}$	2477.7	0.011	$21d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2436.2
$13d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2477.7	0.011		$6p^2P^0_{3/2}$	59 e-6
				$22d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2045.3
$14d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2068.1	-		$6p^2P^0_{3/2}$	-
	$6p^2P^0_{3/2}$	2465.6	0.0065	$22d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2433.3
$14d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2465.6	0.0065		$6p^2P^0_{3/2}$	45 e-6
				$23d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2433.3
$15d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2061.8	-		$6p^2P^0_{3/2}$	45 e-6
	$6p^2P^0_{3/2}$	2456.6	0.0041	$23d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2043.6
$15d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2456.6	0.0041		$6p^2P^0_{3/2}$	-
				$23d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2430.8
$16d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2056.9	-		$6p^2P^0_{3/2}$	36 e-6
	$6p^2P^0_{3/2}$	2449.6	0.0025		$6p^2P^0_{3/2}$	36 e-6
				$22d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2430.8
					$6p^2P^0_{3/2}$	33 e-6
				$22d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{3/2}$	2428.6
					$6p^2P^0_{3/2}$	33 e-6
				$23d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2042.0
					$6p^2P^0_{3/2}$	-
				$23d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2428.6
					$6p^2P^0_{3/2}$	33 e-6
				$23d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2040.7
					$6p^2P^0_{3/2}$	-
				$23d^2D_{5/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2426.8
					$6p^2P^0_{3/2}$	23 e-6
				$23d^2D_{3/2}$	$6p^2P^0_{1/2}$	2426.8
					$6p^2P^0_{3/2}$	23 e-6

continuación Tabla I.7 →



Tabla I.7 continuación

Probabilidades de transición relativas							
Transición		línea	Este	Transición		línea	Este
N.Sup.	N.Inf.	$\lambda_{air}$ (Å)	trabajo	N.Sup.	N.Inf.	$\lambda_{air}$ (Å)	trabajo
$7p^2P^0_{1/2}$	$7s^2S_{1/2}$	13013.2	72.34	$11p^2P^0_{3/2}$	$7s^2S_{1/2}$	4891.4	63 e-5
					$6d^2D_{3/2}$	9257.4	24 e-5
$7p^2P^0_{3/2}$	$7s^2S_{1/2}$	11512.8	81.47			$6d^2D_{5/2}$	9328.3
$8p^2P^0_{1/2}$	$7s^2S_{1/2}$	6713.8	0.69	$12p^2P^0_{1/2}$	$7s^2S_{1/2}$	4768.5	40 e-6
$8p^2P^0_{3/2}$	$7s^2S_{1/2}$	6549.9	1.96	$12p^2P^0_{3/2}$	$7s^2S_{1/2}$	4760.6	80 e-6
$9p^2P^0_{1/2}$	$7s^2S_{1/2}$	5584.0	0.019	$13p^2P^0_{1/2}$	$7s^2S_{1/2}$	4678.1	39 e-5
$9p^2P^0_{3/2}$	$7s^2S_{1/2}$	5527.9	0.10	$14 p^2P^0_{3/2}$	$7s^2S_{1/2}$	4617.2	18 e-5
$10p^2P^0_{1/2}$	$7s^2S_{1/2}$	5136.9	0.0040	$15 p^2P^0_{1/2}$	$7s^2S_{1/2}$	4574.6	52 e-6
$10p^2P^0_{3/2}$	$7s^2S_{1/2}$	5109.5	0.019	$16 p^2P^0_{3/2}$	$7s^2S_{1/2}$	4549.2	31 e-6
	$6d^2D_{3/2}$	10072.1	0.023				
	$6d^2D_{5/2}$	10156.0	0.056				
$11p^2P^0_{1/2}$	$7s^2S_{1/2}$	4906.3	84 e-6				
	$6d^2D_{3/2}$	9312.0	0.018				

**TABLA I.8 PROBABILIDADES DE TRANSICION RELATIVAS PARA LINEAS  
3d-4p, 5s-4p y 4p-4s DEL Ar I.**

Transición		línea $\lambda_{aird}(\text{\AA})$	Probabilidades de transición relativas		
N.Sup.	N.Inf.		Experimentales		Teóricas
			Este trabajo	Ref.I.65	Ref.I.66
$3d\left[\frac{3}{2}\right]_1^0 \rightarrow$	$4p\left[\frac{1}{2}\right]_1$	9951.9	$\leq 2.64$	$\leq 1.13$	0.00
	$4p\left[\frac{5}{2}\right]_2$	11719.5	9.43	8.27	14.36
	$4p\left[\frac{3}{2}\right]_1$	12402.8	100	100	100
	$4p\left[\frac{3}{2}\right]_2$	12638.5	$\leq 4.15$	$\leq 1.30$	1.29
	$4p\left[\frac{1}{2}\right]_0$	14093.6	60.38	60.40	71.92
$3d\left[\frac{7}{2}\right]_3^0 \rightarrow$	$4p\left[\frac{5}{2}\right]_3$	13228.5	20.00	17.00	18.74
	$4p\left[\frac{5}{2}\right]_2$	13504.0	100	100	100
	$4p\left[\frac{3}{2}\right]_2$	14739.1	1.40	0.74	1.17
$3d\left[\frac{5}{2}\right]_2^0 \rightarrow$	$4p\left[\frac{1}{2}\right]_1$	10722.2	$\leq 1.30$	$\leq 1.30$	0.00
	$4p\left[\frac{5}{2}\right]_3$	12554.4	2.00	1.78	3.09
	$4p\left[\frac{5}{2}\right]_2$	12802.7	57.40	56.30	51.19
	$4p\left[\frac{3}{2}\right]_1$	13622.4	100	100	100
	$4p\left[\frac{3}{2}\right]_2$	13907.4	5.60	3.04	2.38
$3d'\left[\frac{5}{2}\right]_2^0 \rightarrow$	$4p'\left[\frac{3}{2}\right]_1$	13313.4	100	100	100
	$4p'\left[\frac{3}{2}\right]_2$	13599.2	16.40	13.8	11.69
	$4p'\left[\frac{1}{2}\right]_1$	13992.6	$\leq 1.40$	$\leq 0.30$	0.13

continuación Tabla I.8  $\longrightarrow$

Tabla I.8 continuación

Transición		línea $\lambda_{aire}(\text{\AA})$	Probabilidades de transición relativas			
N.Sup.	N.Inf.		Experimentales		Teóricas	
			Este trabajo	Ref.I.65	Ref.I.66	
$3d' \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0 \rightarrow$	$4p \left[ \frac{5}{2} \right]_3$	10701.0	3.10	3.33	3.15	
	$4p \left[ \frac{5}{2} \right]_2$	10881.0	7.10	7.50	2.99	
	$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_1$	11467.6	4.30	4.83	4.21	
	$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_2$	11668.7	44.10	46.70	35.84	
	$4p' \left[ \frac{3}{2} \right]_1$	13028.3	2.10	2.10	0.16	
	$4p' \left[ \frac{3}{2} \right]_2$	13302.4	2.70	2.50	8.09	
	$4p' \left[ \frac{1}{2} \right]_1$	13678.5	100	100	100	
	$3d' \left[ \frac{3}{2} \right]_1^0 \rightarrow$	$4p \left[ \frac{1}{2} \right]_1$	8874.8	$\leq 2.10$	$\leq 2.50$	0.00
		$4p \left[ \frac{5}{2} \right]_2$	10254.0	$\leq 2.10$	$\leq 2.50$	1.12
		$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_1$	10773.4	2.10	3.06	2.56
$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_2$		10950.7	6.90	7.92	10.24	
$4p \left[ \frac{1}{2} \right]_0$		12026.6	6.70	7.64	14.88	
$4p' \left[ \frac{3}{2} \right]_1$		12139.8	77.00	62.50	53.44	
$4p' \left[ \frac{3}{2} \right]_2$		12377.2	5.10	3.19	5.44	
$4p' \left[ \frac{1}{2} \right]_1$		12702.3	100	100	95.52	
$4p' \left[ \frac{1}{2} \right]_0$		15046.5	75.80	70.80	100	

continuación Tabla I.8  $\longrightarrow$

Tabla I.8 continuación

Transición		línea $\lambda_{aire}$ (Å)	Probabilidades de transición relativas		
N.Sup.	N.Inf.		Experimentales		Teóricas
			Este trabajo	Ref.I.68	Ref.I.66
$5s \left[ \frac{3}{2} \right]_1^0 \rightarrow$	$4p \left[ \frac{1}{2} \right]_1$	10478.1	44.19	30.00	21.68
	$4p \left[ \frac{5}{2} \right]_2$	12456.1	100	100	100
	$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_1$	13230.9	47.46	-	-
	$4p \left[ \frac{1}{2} \right]_2$	13499.2	$\leq 3.20$	$\leq 2.40$	$\leq 2.91$
	$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_0$	15172.3	16.86	14.00	12.70
$5s \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0 \rightarrow$	$4p \left[ \frac{1}{2} \right]_1$	10673.6	42.80	57.00	48.63
	$4p \left[ \frac{5}{2} \right]_3$	12487.6	100	100	100
	$4p \left[ \frac{5}{2} \right]_2$	12733.6	6.30	14.00	18.23
	$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_1$	13543.8	3.30	4.60	4.68
	$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_2$	13826.0	12.10	14.00	33.92
$5s' \left[ \frac{1}{2} \right]_0^0 \rightarrow$	$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_1$	9291.6	36.39	35.29	25.94
	$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_2$	11393.7	28.22	29.41	23.73
	$4p' \left[ \frac{1}{2} \right]_1$	12933.3	100	100	100
	$4p' \left[ \frac{1}{2} \right]_1$	13573.6	53.18	45.00	48.67

Continuación Tabla I.8  $\longrightarrow$

Tabla I.8 continuación

Transición		línea $\lambda_{air}$ (Å)	Prob. de transición relativas			
N.Sup.	N.Inf.		Experimentales		Teór.	
			Este trabajo	Ref.I. 69	Ref.I. 70	Ref.I. 66
$4p \left[ \frac{5}{2} \right]_2 \rightarrow$	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0$	8014.8	48.83	47.53	43.16	47.19
	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_1^0$	8424.6	100	100	100	100
$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_1 \rightarrow$	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0$	7723.8	20.23	20.16	20.72	21.79
	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_1^0$	8103.7	100	100	100	100
	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_1^0$	8667.9	11.67	11.93	9.72	10.12
	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_1^0$	9354.2	4.75	5.35	4.24	3.50
$4p \left[ \frac{3}{2} \right]_2 \rightarrow$	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0$	7635.1	100	100	100	100
	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_1^0$	8006.2	35.67	29.83	20.00	18.25
$4p \left[ \frac{1}{2} \right]_1 \rightarrow$	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0$	9122.9	100	-	100	100
	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_1^0$	9657.8	37.91	-	28.73	26.69
	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_1^0$	10470.0	6.62	-	5.18	4.94
	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_1^0$	11488.1	1.31	-	1.00	0.97
$4p' \left[ \frac{3}{2} \right]_1 \rightarrow$	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0$	7147.0	4.82	3.74	3.36	4.90
	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_1^0$	7471.2	$\leq 0.53$	0.16	0.12	0.49
	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_1^0$	7948.2	100	100	100	100
	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_1^0$	8521.4	77.49	83.96	74.73	63.72

continuación Tabla I.8  $\longrightarrow$

Tabla I.8 continuación

Transición		línea $\lambda_{air}$ (Å)	Prob. de transición relativas			
N.Sup.	N.Inf.		Experimentales		Teór.	
			Este trabajo	Ref. I. 69	Ref. I. 70	Ref. I. 66
$4p' \left[ \frac{3}{2} \right]_2 \rightarrow$	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0$	7067.2	43.06	44.21	44.86	48.91
	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_1^0$	7383.9	100	100	100	100
$4p' \left[ \frac{1}{2} \right]_1 \rightarrow$	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0$	6965.4	44.30	38.18	41.76	43.02
	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_1^0$	7272.9	13.29	10.91	11.96	11.05
	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_0^0$	7724.2	76.58	70.91	76.47	72.67
	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_1^0$	8264.5	100	100	100	100

TABLA I.9 PROBABILIDADES DE TRANSICION RELATIVAS DE LINEAS  
CON ORIGEN EN LOS NIVELES  $ns^2S_{1/2}$  ( $n = 7-10$ ) Y  $nd^2D_{3/2, 5/2}$  ( $n = 6$  y  $7$ ) DEL Tl I

Probabilidades de transición relativas					
Transición N.Sup. N.Inf.	línea $\lambda_{air}$ (Å)	Este trabajo	Transición N.Sup. N.Inf.	línea $\lambda_{air}$ (Å)	Este trabajo
$7s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	3775.8	94.3	$6d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2767.9	35.8
	$6p^2P_{3/2}^0$	100		$6p^2P_{3/2}^0$	6.68
$8s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2580.2	3.58	$6d^2D_{5/2} \rightarrow 6p^2P_{3/2}^0$	3519.2	42.9
$9s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2315.9	0.26	$7d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	2379.7	6.44
	$6p^2P_{3/2}^0$	0.29		$6p^2P_{3/2}^0$	0.95
$10s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{3/2}^0$	2665.6	0.23	$7d^2D_{5/2} \rightarrow 6p^2P_{3/2}^0$	2918.3	5.01

utilizando la aproximación de Coulomb.

<u>Transición</u>	<u><math>P_{11}^2</math> (u.a.)</u>
3d - 4p	102.60
3d'- 4p	104.30
3d'- 4p'	107.70
5s - 4p	20.56
5s'- 4p'	22.86
4p - 4s	26.96
4p - 4s'	27.62
4p'- 4s	26.76
4p'- 4s'	27.44

Los valores de las probabilidades de transición obtenidas se presentan en la tabla I.10, donde se comparan con los valores teóricos de R.A.Lilly (ref.I.66), y con los experimentales de I.Tanarro (refs.I.65 y I.68), M.J.G. Borge (ref.I.69) y W.L.Wiese (refs.I.67 y I.70) por ser los trabajos mas extensos recogidos en la literatura.

Los valores experimentales obtenidos en este trabajo para las transiciones que aparecen en la tabla, están en buen acuerdo con los medidos por otros autores.

### I.8.3 Probabilidades de transición del Tl I. Resultados

Con los valores de las probabilidades de transición relativas para líneas correspondientes a las transiciones  $ns^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2,3/2}^0$  y a  $nd^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2,3/2}$  del Tl I, que se presentan en la tabla I.7, se ha comprobado que la relación entre probabilidades de transición relativas, correspondientes a transiciones al metaestable y al fundamental, comparada con la relación obtenida con las medidas por otros autores discrepa para valores de n bajos, ver tabla I.11, y que según n va creciendo dicha relación se aproxima, permitiéndonos deducir que para niveles próximos al límite de ionización las líneas correspondientes no están absorbidas y las probabilidades de transición relativas (intensidades relativas  $I_{ij}$  en fotones/segundo) son las reales, mientras que para niveles bajos los valores obtenidos no son fiables ya que es previsible la

TABLA I.10

PROBABILIDADES DE TRANSICION ABSOLUTAS PARA LINEAS 3d - 4p, 5s - 4p Y 4p - 4s, DEL ATOMO DE ARGON.

Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ aire	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )			
			Experimentales			Teóricos
			Este trabajo	Ref.I.65	Ref.I.67	Ref.I.66
3d $[3/2]_1^0 \rightarrow$	4p $[1/2]_1$	9951.9	$\leq 0.26$	$\leq 0.11$		0.00
	4p $[5/2]_2$	11719.0	$1.01 \pm 0.08$	$0.8 \pm 0.1$	1.07	1.33
	4p $[3/2]_1$	12402.8	$10.70 \pm 1.60$	$9.7 \pm 0.8$	11.5	9.26
	4p $[3/2]_2$	12638.5	$\leq 0.22$	$\leq 0.13$	-	0.12
	4p $[1/2]_0$	14093.6	$6.46 \pm 1.00$	$5.9 \pm 0.7$	4.81	6.66
3d $[7/2]_3^0 \rightarrow$	4p $[5/2]_3$	13228.5	$2.80 \pm 0.42$	$2.5 \pm 0.3$	-	2.72
	4p $[5/2]_2$	13504.0	$13.99 \pm 2.10$	$14.9 \pm 0.8$	12.2	14.51
	4p $[3/2]_2$	14739.1	$0.20 \pm 0.03$	$0.11 \pm 0.2$	0.099	0.17
3d $[5/2]_2^0 \rightarrow$	4p $[1/2]_1$	10722.2	$\leq 0.13$	$\leq 0.14$	-	0.00
	4p $[5/2]_3$	12554.4	$0.21 \pm 0.04$	$0.20 \pm 0.07$	0.14	0.35
	4p $[5/2]_2$	12802.7	$5.98 \pm 0.59$	$6.3 \pm 0.6$	6.43	5.80
	4p $[3/2]_1$	13622.4	$10.41 \pm 1.02$	$11.2 \pm 0.8$	8.19	11.33
	4p $[3/2]_2$	13907.4	$0.59 \pm 0.09$	$0.34 \pm 0.08$	-	0.22

continuación Tabla I.10  $\longrightarrow$



Transición		$\lambda(\text{\AA})$	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )			
			Experimentales			Teóricos
			Este trabajo	Ref.I.65	Ref.I.67	Ref.I.66
Nivel Sup.	Nivel Inf.	aire				
$3d'[3/2]_2^0 \rightarrow$	$4p[5/2]_3$	10701.0	$0.45 \pm 0.07$	$0.40 \pm 0.07$	-	0.39
	$4p[5/2]_2$	10881.0	$1.02 \pm 0.15$	$0.9 \pm 0.2$	-	0.37
	$4p[3/2]_1$	11467.6	$0.61 \pm 0.06$	$0.58 \pm 0.07$	0.41	0.52
	$4p[3/2]_2$	11668.7	$6.30 \pm 0.94$	$5.6 \pm 0.8$	4.23	4.43
	$4p'[3/2]_1$	13023.3	$0.30 \pm 0.04$	$0.25 \pm 0.07$	-	0.02
	$4p'[3/2]_2$	13302.4	$0.40 \pm 0.04$	$0.30 \pm 0.07$	-	1.00
	$4p'[3/2]_2$	13678.5	$14.29 \pm 1.30$	$12.0 \pm 0.7$	6.96	12.36
$3d'[5/2]_2^0 \rightarrow$	$4p'[3/2]_1$	13313.4	$15.53 \pm 1.55$	$15.2 \pm 0.8$	14.6	15.39
	$4p'[3/2]_2$	13599.2	$2.55 \pm 0.26$	$2.1 \pm 0.2$	2.54	-
	$4p'[1/2]_1$	13992.6	$\leq 0.2$	$\leq 0.05$	-	0.02
$3d'[3/2]_1^0 \rightarrow$	$4p[1/2]_1$	8874.8	$\leq 0.18$	$\leq 0.2$	-	0.00
	$4p[5/2]_2$	10254.0	$\leq 0.18$	$\leq 0.2$	-	0.07
	$4p[3/2]_1$	10773.4	$0.18 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.05$	-	0.16
	$4p[3/2]_2$	10950.7	$0.58 \pm 0.06$	$0.57 \pm 0.08$	0.445	0.64
	$4p'[1/2]_0$	12026.6	$0.56 \pm 0.06$	$0.55 \pm 0.08$	0.47	-
	$4p'[3/2]_1$	12139.8	$6.51 \pm 1.00$	$4.5 \pm 0.5$	5.14	3.34
	$4p'[3/2]_2$	12377.2	$0.43 \pm 0.06$	$0.23 \pm 0.05$	-	0.34
	$4p'[1/2]_1$	12702.3	$8.45 \pm 1.27$	$7.2 \pm 0.8$	-	5.97
	$4p'[1/2]_0$	15046.5	$6.41 \pm 0.96$	$5.1 \pm 0.6$	5.81	6.25

continuación Tabla I.10  $\longrightarrow$

Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ aire	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )			
			Experimentales			Teóricos
			Este trabajo	Ref.I.68	Ref.I.67	Ref.I.66
$5s'[1/2]_0^0 \rightarrow$	$4p[1/2]_1$	9291.6	$4.01 \pm 0.40$	$4.2 \pm 0.6$	3.66	2.82
	$4p[3/2]_1$	11393.7	$3.11 \pm 0.31$	$3.5 \pm 0.5$	2.49	2.58
	$4p'[3/2]_1$	12933.3	$11.02 \pm 1.10$	$11.9 \pm 1.5$	10.9	10.87
	$4p'[1/2]_1$	13573.6	$5.86 \pm 0.88$	$5.4 \pm 0.6$	-	5.29
$5s[3/2]_1^0 \rightarrow$	$4p[1/2]_1$	10478.1	$2.70 \pm 0.20$	$3.1 \pm 0.5$	2.74	1.93
	$4p[5/2]_2$	12456.1	$6.11 \pm 0.61$	$10.4 \pm 1.5$	9.95	8.90
	$4p[3/2]_1$	13230.9	$2.90 \pm 0.29$	-	-	4.63
	$4p[3/2]_2$	13499.2	$\leq 0.13$	$\leq 2.5$	-	2.59
	$4p[1/2]_0$	15172.3	$1.03 \pm 0.10$	$1.5 \pm 0.3$	-	1.32
$5s[3/2]_2^0 \rightarrow$	$4p[1/2]_1$	10673.6	$5.79 \pm 0.87$	$5.8 \pm 0.8$	-	4.99
	$4p[5/2]_3$	12487.6	$13.51 \pm 2.03$	$10.2 \pm 1.5$	11.6	10.26
	$4p[5/2]_2$	12733.6	$0.85 \pm 0.13$	$1.4 \pm 0.3$	1.23	1.87
	$4p[3/2]_1$	13543.8	$0.45 \pm 0.07$	$0.47 \pm 0.08$	-	0.48
	$4p[3/2]_2$	13826.0	$1.64 \pm 0.25$	$1.4 \pm 0.3$	-	3.48

continuación Tabla I.10  $\longrightarrow$

Transición		$\lambda(\text{\AA})$	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )			
			Experimentales			Teóricos
Nivel Sup.	Nivel Inf.		Este trabajo	Ref.I.69	Ref.I.70	
4p [1/2] <sub>1</sub> → 4s[3/2] <sub>0</sub>	4s[3/2] <sub>0</sub>	9122.9	16.01 ± 2.40	-	18.9 ± 0.7	17.42
	4s[3/2] <sub>1</sub>	9657.8	6.07 ± 0.91	-	5.43 ± 0.43	4.65
	4s'[1/2] <sub>0</sub>	10470.0	1.06 ± 0.16	-	0.98 ± 0.15	0.86
	4s'[1/2] <sub>1</sub>	11488.1	0.21 ± 0.04	-	0.19 ± 0.06	0.17
4p [5/2] <sub>2</sub> → 4s[3/2] <sub>0</sub>	4s[3/2] <sub>0</sub>	8014.8	10.47 ± 1.57	10.6 ± 1.3	9.28 ± 0.24	9.80
	4s[3/2] <sub>1</sub>	8424.6	21.44 ± 3.22	22.3 ± 2.7	21.5 ± 1.07	20.80
4p [3/2] <sub>1</sub> → 4s[3/2] <sub>0</sub>	4s[3/2] <sub>0</sub>	7723.8	5.20 ± 0.78	4.9 ± 0.8	5.18 ± 0.26	5.65
	4s[3/2] <sub>1</sub>	8103.7	25.7 ± 3.8	24.3 ± 2.9	25.00 ± 1.25	25.70
	4s'[1/2] <sub>0</sub>	8667.9	3.00 ± 0.45	2.9 ± 0.3	2.43 ± 0.19	2.60
	4s'[1/2] <sub>1</sub>	9354.2	1.22 ± 0.18	1.3 ± 0.2	1.06 ± 0.08	0.90
4p [3/2] <sub>2</sub> → 4s[3/2] <sub>0</sub>	4s[3/2] <sub>0</sub>	7635.1	27.99 ± 4.20	23.8 ± 2.8	24.5 ± 1.96	27.00
	4s[3/2] <sub>1</sub>	8006.2	8.34 ± 1.40	7.1 ± 0.8	4.9 ± 0.73	4.90
4p'[3/2] <sub>1</sub> → 4s[3/2] <sub>0</sub>	4s[3/2] <sub>0</sub>	7147.0	0.91 ± 0.13	0.7 ± 0.1	0.62 ± 0.05	1.00
	4s[3/2] <sub>1</sub>	7471.2	≤ 0.1	0.03 ± 0.006	0.02 ± 0.002	0.10
	4s'[1/2] <sub>0</sub>	7948.2	18.88 ± 2.83	18.7 ± 2.1	18.6 ± 1.4	20.40
	4s'[1/2] <sub>1</sub>	8521.4	14.63 ± 2.19	15.7 ± 1.7	13.9 ± 1.1	13.40
4p'[3/2] <sub>2</sub> → 4s[3/2] <sub>0</sub>	4s[3/2] <sub>0</sub>	7067.2	4.53 ± 0.62	4.2 ± 0.5	3.8 ± 0.3	4.50
	4s[3/2] <sub>1</sub>	7383.9	10.52 ± 1.57	9.5 ± 1.0	8.47 ± 0.68	9.20
4p'[1/2] <sub>1</sub> → 4s[3/2] <sub>0</sub>	4s[3/2] <sub>0</sub>	6965.4	7.00 ± 1.05	6.3 ± 0.7	6.39 ± 0.32	7.40
	4s[3/2] <sub>1</sub>	7272.9	2.1 ± 0.31	1.8 ± 0.2	1.83 ± 0.09	1.90
	4s'[1/2] <sub>0</sub>	7724.2	12.1 ± 1.81	11.7 ± 1.9	11.70 ± 0.58	12.50
	4s'[1/2] <sub>1</sub>	8264.5	15.80 ± 1.37	16.5 ± 1.8	15.30 ± 0.76	17.20

absorción; por tanto este tipo de lámparas de descarga en arco de 0.9 A no permite estudiar líneas que van al fundamental ni al metaestable.

En la tabla I.9 se presentan valores de probabilidades de transición relativas para líneas con origen en los niveles  $ns^2S_{1/2}$ , con  $n = 7 - 10$ , y en los  $nd^2D_{3/2,5/3}$ , con  $n = 6 - 7$ , todas ellas obtenidas utilizando como fuente de emisión la lámpara de cátodo hueco; al ser el cátodo prácticamente de Plata con pequeñas trazas de Talio, las líneas correspondientes a dichas transiciones no están absorbidas y por tanto la relación entre las probabilidades de transición relativas que van al metaestable y las que van al fundamental es la misma que la obtenida con las probabilidades de transición recogidas de la literatura para dichas transiciones, como puede verse en la tabla I.12, comprobando que el plasma generado en dicha lámpara de cátodo hueco es ópticamente delgado. Por tanto, para las transiciones  $7s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$ ,  $7s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{3/2}^0$ ,  $6d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$  y  $6d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P_{3/2}^0$  las probabilidades de transición relativas se han podido poner en valor absoluto mediante la expresión [I.5], al ser las vidas medias de los niveles  $7s^2S_{1/2}$  y  $6d^2D_{3/2}$  conocidas. Estos valores se presentan en la tabla I.13, apareciendo en la columna tercera los valores experimentales obtenidos en este trabajo, en la octava los cálculos, donde se ha tenido en cuenta polarización del "core", efectos relativistas y tamaño finito del núcleo. En las restantes columnas se muestran los valores tanto teóricos como experimentales recogidos de la literatura, apreciándose un buen acuerdo en los resultados.

Las vidas medias de los niveles  $7s^2S_{1/2}$  y  $6d^2D_{3/2}$  han sido medidas por varios autores, como puede verse en la tabla I.6, estando los valores obtenidos en buen acuerdo, aún habiendo sido realizadas las medidas con métodos muy diferentes ("Hook method", "shok tube", "atomic-beam", "Hanle effect", etc).

En este trabajo se ha tomado como vida media del nivel  $7s^2S_{1/2}$  el valor de  $(7.60 \pm 0.05)$  ns y del nivel  $6d^2D_{3/2}$  el valor de  $(6.69 \pm 0.18)$  ns, que son el resultado de hacer la media

**TABLA I.11 PROBABILIDADES DE TRANSICION RELATIVAS PARA  
TRANSICIONES AL FUNDAMENTAL Y AL METAESTABLE  
DEL Tl I.**

Transición		línea	Este trabajo		Ref.	Ref.	Ref.
N.Sup.	N.Inf.	$\lambda_a(\text{\AA})$	$I_{1j}$	$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}}$	$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}}$	$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}}$	$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}}$
7s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	3775.8	473.2	2.11	1.07	1.13	1.07
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	5350.5	1000.0				
8s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2580.2	8.30	1.67	0.90	0.99	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	3229.8	13.87				
9s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2316.0	0.46	1.50	0.98	1.04	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2826.2	0.69				
10s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2207.1	0.18	1.05	0.38	-	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2665.7	0.19				
11s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2151.9	0.020	1.05	-	-	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2585.7	0.021				
12s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2119.0	0.009	0.89	0.85	-	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2538.3	0.008				
13s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2097.9	0.004	0.89	-	-	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2508.0	0.003				
14s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2083.5	0.003	0.89	-	-	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2487.5	0.002				
6d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2768.0	47.11	0.84	0.15	0.17	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	3529.5	39.40				
7d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2379.7	2.94	0.72	0.15	0.16	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2921.6	2.13				
8d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2237.9	0.744	0.27	0.17	0.20	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2710.7	0.202				
9d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2168.7	0.19	0.19	0.17	0.19	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2609.9	0.036				
10d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2129.3	0.063	0.14	0.15	-	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2553.1	0.009				

ponderada con todos los valores medidos experimentales por otros autores , valores que ya han sido recogidos en la tabla I.6.

TABLA I.12 PROBABILIDADES DE TRANSICION RELATIVAS PARA TRANSICIONES AL FUNDAMENTAL Y AL METAESTABLE DEL Tl I.

Transición		línea $\lambda_{airb}(\text{\AA})$	Este trabajo		Ref. I.1	Ref. I.2	Ref. I.2
N.Sup.	N.Inf.		$I_{ij}$	$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}}$	$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}}$	$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}}$	$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}}$
7s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P^0_{1/2}$	3775.8	94.30	1.06	1.07	1.13	1.07
	$\rightarrow 6p \ ^2P^0_{3/2}$	5350.5	100.00				
9s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P^0_{1/2}$	2316.0	0.26	1.11	0.98	1.04	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P^0_{3/2}$	2826.2	0.29				
6d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P^0_{1/2}$	2768.0	35.80	0.19	0.15	0.17	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P^0_{3/2}$	3529.5	6.68				
7d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow 6p \ ^2P^0_{1/2}$	2379.7	6.44	0.15	0.15	0.16	-
	$\rightarrow 6p \ ^2P^0_{3/2}$	2921.6	0.95				

Las líneas 51071.5 Å y 104515.0 Å están fuera del margen de nuestros detectores; como valor de la probabilidad de transición correspondiente a la línea de 51071.5 Å se toma el valor de  $0.59 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , medida solo por L.Hunter (ref.I.3), y despreciando el valor de la probabilidad de transición de la línea 104515.0 Å, de acuerdo con los valores teóricos recogidos de la literatura.

Al existir solo valores teóricos referentes a probabilidades de transición correspondientes a transiciones ns  $^2S_{1/2} \rightarrow 7p \ ^2P^0_{1/2,3/2}$ , nd  $^2D_{3/2} \rightarrow 7p \ ^2P^0_{1/2,3/2}$  y np  $^2P^0_{3/2} \rightarrow 6d \ ^2D_{3/2,5/2}$ , se han obtenido los valores de las probabilidades de transición para 18 líneas del Tl I correspondientes a dichas transiciones, utilizando la regla de la suma de fuerzas de línea,

**TABLA I. 13**

PROBABILIDADES DE TRANSICION ABSOLUTAS PARA LINEAS DEL Tl I (  $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$  )

Transición		$\lambda(\text{\AA})$	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )								
			Experimentales					Teóricos			
			Nivel Sup.	Nivel Inf.	aire	Este trabajo	Ref.I.1	Ref.I.2	Ref.I.3	Ref.I.4	Este trabajo
7s	$^2S_{1/2} \rightarrow 6p$	$^2P_{1/2}^0$	3775.7	63.9 $\pm$ 5.1	58.45	62.5 $\pm$ 3.1	-	60.80	51.8	57.5	63.3
		$6p$	5350.5	67.7 $\pm$ 5.4	62.9	70.5 $\pm$ 3.2	-	-	64.8	75.4	76.1
$\tau=(7.60 \pm 0.05)\text{ns}$											
6d	$^2D_{3/2} \rightarrow 6p$	$^2P_{1/2}^0$	2767.9	125.5 $\pm$ 18.2	126.2	126.2 $\pm$ 10.0	-	147.0	101.7	173.6	121.0
		$6p$	3529.5	23.4 $\pm$ 3.4	19.3	22.0 $\pm$ 2.3	-	-	18.5	27.8	21.0
		$7p$	51071.5	-	-	-	0.59 $\pm$ 0.08	-	0.40	0.44	0.44
		$7p$	104515	-	-	-	-	-	0.009	0.010	0.012
$\tau=(6.69 \pm 0.18)\text{ns}$											

expresión [I.33] y las intensidades relativas de emisión para dichas líneas, presentadas en la tabla I.7.

La parte radial  $P_{11}^2$ , utilizada ha sido la calculada en este trabajo, apartado I.5.2.2, empleando un potencial semiempírico al que se le ha sumado un potencial de polarización del "core", o bien tenido en cuenta la corrección al momento dipolar. En ambos casos los valores correspondientes son:

<u>Transición</u>	<u><math>P_{11}^2</math> (u.a)</u>	
	Polarización del "core"	con corrección al momento dipolar
9s - 7p	2.1947	2.1515
10s - 7p	0.5843	0.5727
11s - 7p	0.2403	0.2337
7d - 7p	50.7730	50.8214
8d - 7p	10.6632	10.4816
9d - 7p	4.2520	4.1094
10d - 7p	2.1892	2.0871
10p - 6d	0.3105	0.3781
11p - 6d	0.1454	0.1823

Los valores obtenidos se comparan con los teóricos calculados en este trabajo y los recogidos de la literatura; se presentan en la tabla I.14

## I.9 TEMPERATURA Y DENSIDAD DE ELECTRONES

En este trabajo, al utilizar como fuente de emisión para el estudio del Tl I una lámpara de descarga en arco, y como dispositivo experimental el descrito en el apartado I.7.1, para el margen (2000-7000) Å, han aparecido en el espectro de emisión prácticamente todas las líneas correspondientes a todas las transiciones posibles en el Talio neutro(Tl I). Apareciendo claramente las líneas correspondientes a niveles Rydberg (niveles próximos al límite de ionización), como puede apreciarse en la figura I.47 donde se presentan líneas correspondientes a las transiciones  $nd\ ^2D_{3/2,5/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{3/2}^0$  con  $n = 10 - 23$ , siendo



TABLA I.14

PROBABILIDADES DE TRANSICION PARA LINEAS CORRESPONDIENTES A TRANSICIONES  $ns\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p\ ^2P_{1/2,3/2}^0$ ,  $n\ ^2D_{3/2} \rightarrow 7p\ ^2P_{1/2,3/2}^0$  Y  $np\ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6d\ ^2D_{3/2,5/2}$  DEL Tl I.

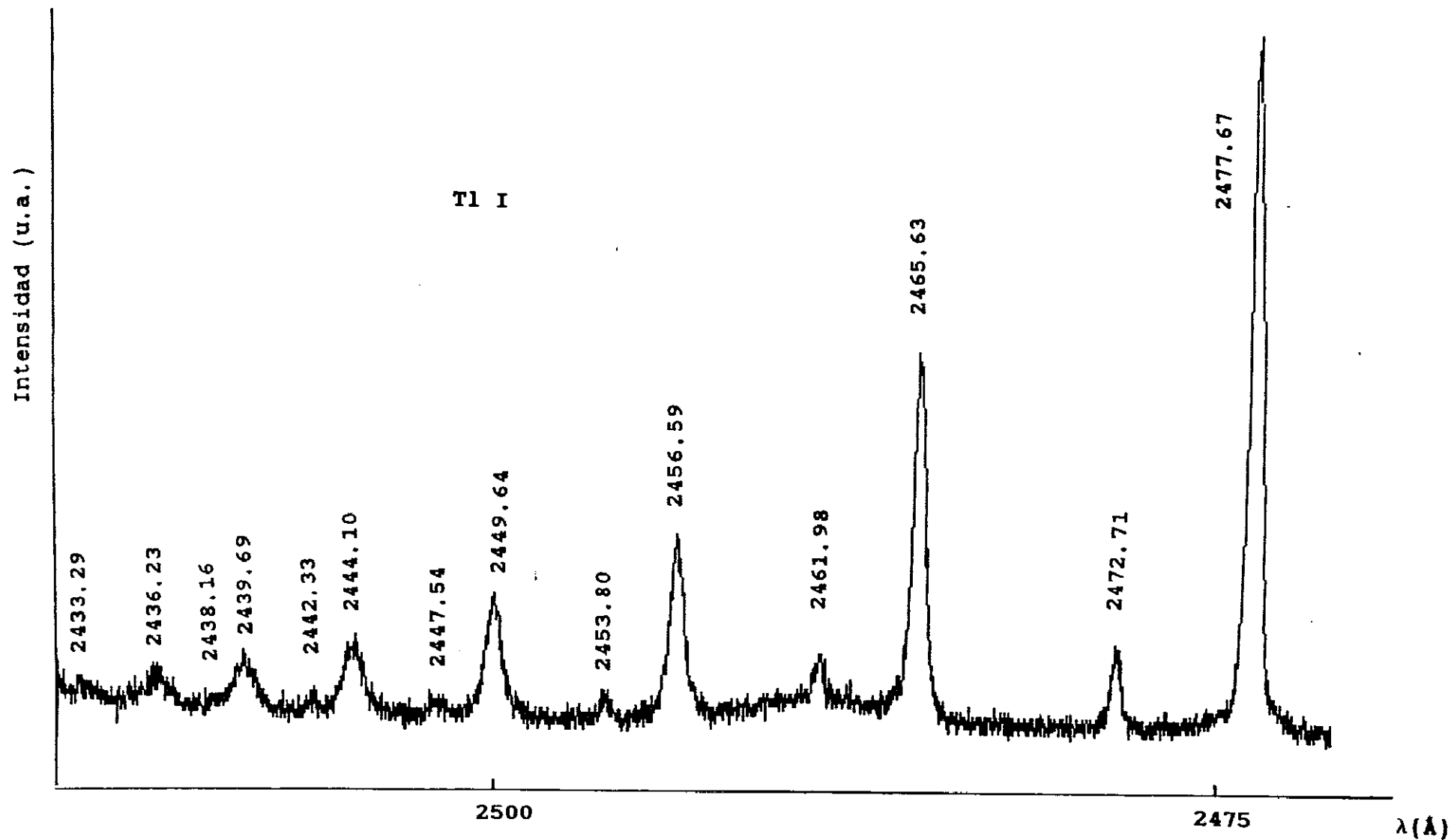
C : Potencial paramétrico + Potencial de polarización del "core"

d : Potencial paramétrico + P. polarización del "core" + corrección al momento dipolar

Transición Nivel Sup.      Nivel Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ aire	Probabilidades de transición ( $\times 10^6\text{ s}^{-1}$ )					
			Experimentales		Teóricos			
			Este trabajo		Este trabajo		Ref.I.5	Ref.I.9
			c	d	c	d		
$9s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p\ ^2P_{1/2}^0$		11100.3	1.15 $\pm$ 0.11	1.12 $\pm$ 0.11	1.08	1.06	1.18	1.26
	$7p\ ^2P_{3/2}^0$	12488.7	1.47 $\pm$ 0.15	1.44 $\pm$ 0.14	1.52	1.49	1.40	1.46
$10s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p\ ^2P_{1/2}^0$		8976.7	0.39 $\pm$ 0.04	0.38 $\pm$ 0.04	0.54	0.53	0.61	0.63
	$7p\ ^2P_{3/2}^0$	9863.4	0.94 $\pm$ 0.09	0.92 $\pm$ 0.09	0.82	0.80	0.74	0.72
$11s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p\ ^2P_{1/2}^0$		8129.9	0.35 $\pm$ 0.05	0.34 $\pm$ 0.05	0.30	0.29	0.345	-
	$7p\ ^2P_{3/2}^0$	8850.5	0.43 $\pm$ 0.06	0.42 $\pm$ 0.06	0.47	0.45	0.41	-

continuación Tabla I.14  $\longrightarrow$

Transición		$\lambda(\text{\AA})$ aire	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )					
			Experimentales		Teóricos			
			Este trabajo		Este trabajo		Ref.I.5	Ref.I.9
Nivel Sup.	Nivel Inf.		c	d	c	d		
7d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow$ 7p $^2P_{1/2}^0$	12732.9	$7.34 \pm 0.62$	$7.35 \pm 0.62$	8.29	8.31	5.30	5.10
	7p $^2P_{3/2}^0$	14593.9	$1.74 \pm 0.15$	$1.745 \pm 0.148$	1.10	1.14	1.31	1.30
8d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow$ 7p $^2P_{1/2}^0$	9509.4	$3.25 \pm 0.23$	$3.19 \pm 0.22$	4.18	4.11	3.12	3.20
	7p $^2P_{3/2}^0$	10510.7	$1.315 \pm 0.092$	$1.29 \pm 0.09$	0.62	0.61	0.70	0.67
9d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow$ 7p $^2P_{1/2}^0$	8373.9	$2.445 \pm 0.171$	$2.36 \pm 0.16$	2.44	2.36	1.90	-
	7p $^2P_{3/2}^0$	9140.5	$0.38 \pm 0.03$	$0.36 \pm 0.02$	0.38	0.36	0.40	-
10d $^2D_{3/2}$	$\rightarrow$ 7p $^2P_{1/2}^0$	7816.5	$1.77 \pm 0.19$	$1.68 \pm 0.18$	1.55	1.47	1.21	-
	7p $^2P_{3/2}^0$	8480.3	$0.10 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.01$	0.24	0.23	0.25	-
10p $^2P_{3/2}^0$	$\rightarrow$ 6d $^2D_{3/2}$	10072.1	$0.059 \pm 0.004$	$0.072 \pm 0.005$	0.0205	0.025	0.011	-
	6d $^2D_{5/2}$	10156.0	$0.14 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$	0.18	0.22	0.165	-
11p $^2P_{3/2}^0$	$\rightarrow$ 6d $^2D_{3/2}$	9257.4	$0.039 \pm 0.006$	$0.039 \pm 0.006$	0.012	0.016	0.12	-
	6d $^2D_{5/2}$	9328.3	$0.093 \pm 0.014$	$0.11 \pm 0.02$	0.11	0.14	0.0095	-



FIGUR I.48 Parte de espectro obtenido con el monocromador Czerny-Turner de 1.2 m y el fotomultiplicador EMI 9558 QB y lámpara de descarga en arco, utilizando una multiescala

$n_{\text{máx}} = 23$  el correspondiente al nivel más alto antes del límite de ionización (ver figura I.1).

Cuando nos acercamos al límite de dicha serie las líneas se ensanchan cada vez más por efecto Stark, y este ensanchamiento junto a un desplazamiento implica que existe un solapamiento y aparece un continuo. El ensanchamiento Stark depende de forma importante de la densidad electrónica, siendo D.R.Inglis y E.Teller en 1934, (refs.I.71, I.72), quienes para el átomo de hidrogeno dieron una relación existente entre la densidad electrónica y el  $n_{\text{máx}}$  correspondiente a la última línea observada en el espectro no solapada junto al continuo, lógicamente de la serie de Balmer(única visible en el hidrogeno):

$$N_e^{2/3} = \frac{1}{7.8 a_0^2 \beta n^5}$$

donde  $a_0$  es el radio de Bohr y  $\beta$  una constante que puede tomar dos valores:

$$\text{si } \beta = 1.60 \quad \lg N_e = 23.26 - 7.5 \lg n_{\text{máx}} \quad \text{Y}$$

$$\text{si } \beta = 3.38 \quad \lg N_e = 22.69 - 7.5 \lg n_{\text{máx}}$$

[I.35]

Las dificultades se derivan de no tener en cuenta el posible gradiente de  $N_e$ , además de ignorar el transporte de la energía, y suponer que la presión electrónica es constante a lo largo de la profundidad óptica. Sin embargo las expresiones anteriores dan buena estimación acerca del orden de magnitud de la densidad electrónica, siendo la primera expresión la más usada por la mayoría de los autores.

Al ser el Tl I un átomo hidrogenoide para los niveles muy excitados, y apoyándonos en la fórmula de Inglis-Teller, [I.35], se ha podido dar un valor estimado para la densidad de electrones,  $N_e$ , en el plasma de emisión generado en dicha lámpara.

Si  $n_{\text{máx}} = 23$ ,  $N_e$  sería del orden de  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ; como ya se ha comentado, en la figura I.47 se aprecia la línea 2426.76 Å aunque podría confundirse con el continuo del espectro, y la

línea cuya intensidad podría medirse es la  $21d \ ^2D_{3/2,5/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$  de 2430.7 Å, lo que nos indicaría que la densidad de electrones sería  $(1.26 - 3.97) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ; se ha reproducido esta parte del espectro colocando en la salida del discriminador una multiescala, que almacena los impulsos recogidos del discriminador que son llevados directamente a un ordenador, donde se puede trabajar con ellos, pudiendo dibujar el espectro (ver figura I.48).

En la figura I.48 se ha reproducido parte del espectro sacado anteriormente; la última línea, correspondiente a los niveles de Rydberg  $nd \ ^2D_{3/2,5/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$ , que se ha medido con la multiescala ha sido la 2433.3 Å, correspondiente a la transición  $20d \ ^2D_{3/2,5/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$ , la última línea antes del continuo, permitiéndonos dar un valor estimado para la densidad del plasma de Ne =  $(8.56 \times 10^{12} - 2.70 \times 10^{13}) \text{ cm}^{-3}$ .

Como es sabido la intensidad de una línea espectral  $I_{ij}$  (en fotones/segundo) para un plasma ópticamente delgado viene dada por:

$$I_{ij} = \frac{g_i A_{ij} N}{Z(T)} e^{-E_i/kT} \quad [I.36]$$

donde N es la población total del nivel, Z(T) es la función de partición,  $g_i$  es la multiplicidad del nivel superior,  $E_i$  la energía, k la constante de Boltzmann y T la temperatura de excitación.

Tomando logaritmos neperianos se obtiene:

$$\ln \left[ \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}} \right] = - \frac{1}{kT} E_i + \text{cte} \quad [I.37]$$

y representando  $\ln \left( I_{ij} / g_i A_{ij} \right)$  en escala semilogarítmica frente a  $E_i$  obtendremos la temperatura. Se han utilizado las líneas que aparecen en la tabla I.15, donde  $E_i$  son las energías de los respectivos niveles, tomadas de la ref. I.21;  $I_{ij}$  las intensidades relativas medidas en este trabajo (tabla I.7), y  $A_{ij}$  las probabilidades de transición medidas por otros autores, columna 5

TABLA I.15

LINEAS DEL Tl I UTILIZADAS PARA LA DETERMINACION DE LA TEMPERATURA

Transición		$\lambda(\text{\AA})$ aire	$E_i$ (Ev)	Este trabajo $I_{ij}$	$A_{ij}$ ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )		$\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}}$		Este trabajo $A_{ij}$ ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) $\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}}$	
Nivel Sup.	Nivel Inf.									
7p $^2P_{1/2}^0$	$\rightarrow$ 7s $^2S_{1/2}$	13013.2	4.23	72.34 $\pm 2.17$	17.1 $\pm$ 0.7	Ref.I.3	$(2.11 \pm 0.11) \times 10^{-6}$		17.73	$2.04 \times 10^{-6}$
7p $^2P_{3/2}^0$	$\rightarrow$ 7s $^2S_{1/2}$	11512.8	4.36	81.47 $\pm 2.44$	23.7 $\pm$ 0.9	Ref.I.3	$(8.59 \pm 0.42) \times 10^{-7}$		22.96	$8.87 \times 10^{-7}$
8p $^2P_{1/2}^0$	$\rightarrow$ 7s $^2S_{1/2}$	6713.8	5.13	0.69 $\pm 0.03$					3.28	$1.05 \times 10^{-7}$
8p $^2P_{3/2}^0$	$\rightarrow$ 7s $^2S_{1/2}$	6549.9	5.175	1.96 $\pm 0.07$					6.48	$7.56 \times 10^{-8}$
9p $^2P_{1/2}^0$	$\rightarrow$ 7s $^2S_{1/2}$	5584.0	5.50	0.019 $\pm 0.003$					0.64	$1.48 \times 10^{-8}$
9p $^2P_{3/2}^0$	$\rightarrow$ 7s $^2S_{1/2}$	5527.9	5.525	0.10 $\pm 0.008$					2.06	$1.21 \times 10^{-8}$
10p $^2P_{1/2}^0$	$\rightarrow$ 7s $^2S_{1/2}$	5136.9	5.70	0.004 $\pm 0.0004$					0.23	$8.69 \times 10^{-9}$
10p $^2P_{3/2}^0$	$\rightarrow$ 7s $^2S_{1/2}$	5109.5	5.71	0.019 $\pm 0.001$					0.85	$5.59 \times 10^{-9}$
12s $^2S_{1/2}$	$\rightarrow$ 6p $^2P_{1/2}^0$	2119.0	5.85	0.0088 $\pm 0.0009$	2.0 $\pm$ 0.5	Ref.I.2	$(2.20 \pm 0.59) \times 10^{-9}$		1.52	$2.89 \times 10^{-9}$
	6p $^2P_{3/2}^0$	2538.3	5.85	0.0078 $\pm 0.0008$	1.6 $\pm$ 0.2	Ref.I.2	$(2.44 \pm 0.39) \times 10^{-9}$		1.86	$2.10 \times 10^{-9}$

continuación Tabla I.15  $\longrightarrow$

Transición		$\lambda(\text{\AA})$ aire	$E_i$ (Ev)	Este trabajo $I_{ij}$	$A_{ij}$ ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )	$\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}}$	Este trabajo	
Nivel Sup.	Nivel Inf.						$A_{ij}$ ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )	$\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}}$
13s	$^2S_{1/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2097.9	5.91	0.0042 $\pm 0.0004$	$1.1 \pm 0.1$ Ref.2	$(1.68 \pm 0.24) \times 10^{-9}$	1.05	$2.00 \times 10^{-9}$
	$6p \ ^2P_{3/2}^0$	2508.0	5.91	0.0037 $\pm 0.0004$			1.25	$1.48 \times 10^{-9}$
14s	$^2S_{1/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2083.5	5.95	0.0018 $\pm 0.0003$	$9.8 \pm 2.2$ Ref.2	$(4.85 \pm 1.10) \times 10^{-9}$	0.73	$1.23 \times 10^{-9}$
	$6p \ ^2P_{3/2}^0$	2487.5	5.95	0.0019 $\pm 0.0002$			0.89	$1.07 \times 10^{-9}$
9d	$^2D_{3/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2168.7	5.715	0.19 $\pm 0.006$	$1.9 \pm 0.2$ Ref.2	$(4.74 \pm 0.64) \times 10^{-9}$	8.32	$5.71 \times 10^{-9}$
	$6p \ ^2P_{3/2}^0$	2609.9	5.715	0.036 $\pm 0.003$	$10.0 \pm 1.0$ Ref.2	$(5.03 \pm 0.52) \times 10^{-9}$	1.22	$7.38 \times 10^{-9}$
9d	$^2D_{5/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{3/2}^0$	2609.1	5.72	0.302 $\pm 0.009$	$5.8 \pm 1.5$ Ref.2	$(2.71 \pm 0.71) \times 10^{-9}$	7.59	$6.63 \times 10^{-9}$
10d	$^2D_{3/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2129.3	5.82	0.063 $\pm 0.003$	$4.0 \pm 1.2$ Ref.2	$(1.44 \pm 0.44) \times 10^{-9}$	4.95	$3.18 \times 10^{-9}$
	$6p \ ^2P_{3/2}^0$	2553.1	5.82	0.0091 $\pm 0.0005$			0.71	$3.20 \times 10^{-9}$
11d	$^2D_{3/2} \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$	2104.7	5.89	0.023 $\pm 0.001$			3.25	$1.77 \times 10^{-9}$

de la tabla, y las calculadas en este trabajo, columna 7. Se han tomado líneas no resonantes y las correspondientes a las transiciones  $ns\ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2,3/2}^0$ ,  $n = 12 - 14$ , y a las  $nd\ ^2D_{3/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2,3/2}^0$ ,  $n = 9 - 11$  por ser líneas próximas al límite de ionización donde la absorción es despreciable, permitiéndonos ampliar el intervalo en energía; en la figura I.49 puede observarse dicha representación, correspondiendo los puntos en círculo a los valores obtenidos cuando se han considerado las probabilidades de transición,  $A_{ij}$ , medidas experimentalmente por otros autores, mientras que los puntos en negrita son los valores obtenidos al tomar para las  $A_{ij}$  los valores calculados en este trabajo; obteniéndose un valor de  $T = (2870 \pm 30)$  K como era de esperar para este tipo de lámparas.

Esto no permite asegurar la existencia de un equilibrio termodinámico local, ya que utilizando la condición necesaria de MacWhirter's, ref.I.73, para que exista dicho equilibrio:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2}(K) \left[ E(eV) \right]^3$$

, siendo  $T$  la temperatura en Kelvin y  $\left[ E(eV) \right]$  la diferencia de energía de los niveles considerados para medir la temperatura, 1.72 eV; ya que utilizando  $T = 2870$  K resulta  $N_e \geq 4.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  valor mucho mayor que el estimado anteriormenmt.

Esto justifica la desviación del ETL decrito por K.H. Krysmanski, ref.I.74 , en 1965, para lámparas de descarga en arco alimentadas con 0.9 A y densidad de electrones de este orden.



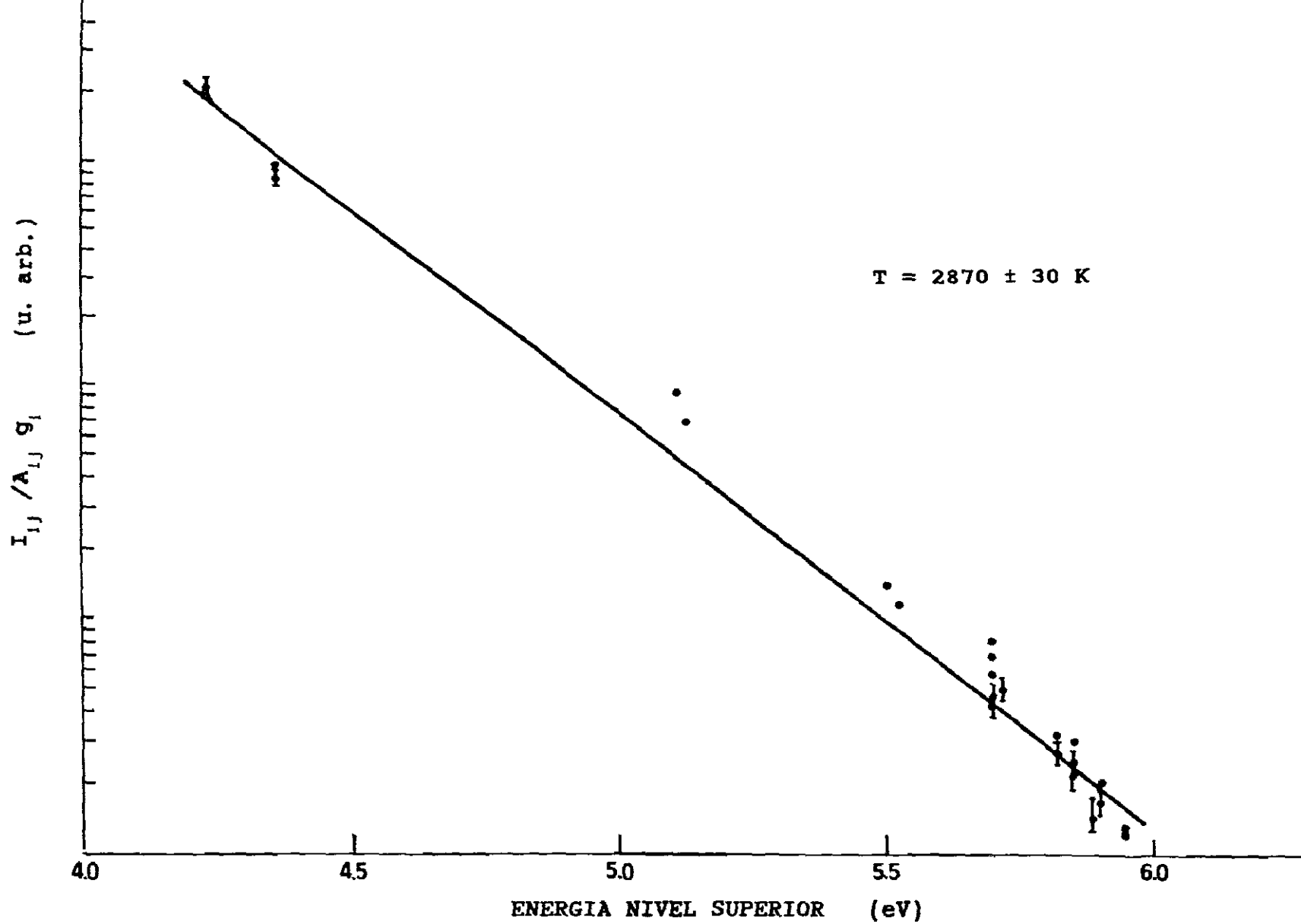


FIGURA I.49 Población de los niveles superiores dividida por su peso estadístico frente a la energía de dichos niveles superiores

## I.10 REFERENCIAS

- I. 1-. N.P.Penkin and L.N.Shabanova, Opt.Spectrosc.(USSR).  
14, 87 (1963)
- I. 2-. A.Gallagher and A. Lurio, Phys.Rev. 136, 87 (1964)
- I. 3-. L.Hunter and E. Commins, Phys.Rev.A25, 885 (1982)
- I. 4-. T.Andersen and G.Sorensen, Phys.Rev.A5, 2447 (1972)
- I. 5-. E.M.Anderson, E.K.Anderson and V.F.Trusov, Opt.  
Spectrosc.(URSS) 22, 471 (1967)
- I. 6-. J.Migdalek, Can.J.Phys., 54, 118 (1976)
- I. 7-. D.V.Neuffer and E.D.Commins, Phys.Rev.A16, 844 (1977)
- I. 8-. C.P.Bhalla, Nuclear Instruments and Methods, 90, 149  
(1970)
- I. 9-. J.N.Bardsley and D.W.Norcross, J.Quant. Spectrosc.  
Radiat. Transfer. 23, 575 (1980)
- I.10-. P.I.Cunningham and J.K.Link, J. of Opt.Soc.Am., 57,  
1000 (1967)
- I.11-. G.M.Lawrence, J.K.Link and R.B.King, Astrophys.J.,  
141, 293 (1965)
- I.12-. W.Demtröder, Z.Physik, 166,42 (1962)
- I.13-. P.T.Cunningham and J.K.Link, J.Opt.Spectros.(USSR),  
18, 504 (1965)
- I.13bis-.P.I. Cunningham and J.K.Link, J. of Opt.Soc.Am.,  
57, 1000 (1967)
- I.14-. M.Norton and A.Gallager, Phys.Rev. A3, 915 (1971)
- I.15-. J.C.Hsieh and J.C.Baird, Phys.Rev. A6, 141 (1972)
- I.16-. A.Lindgard, J.Mannervik, B.JelenKovic and E.Veje,  
Z.Phys. A-Atoms and Nuclei 301, 1-10 (1981)
- I.16bis-. A.Lindgard,S.Mannervik, B,Jelenkovic and E.Veje,  
Nuclear Instrument and Methods, 202, 59 (1982)
- I.17-. N.P.Penkin, V.P.Ruzov and L.N.Shabanova, Opt.  
Spectrosc. 34, 5, 588 (1973)
- I.17bis-.N.P.Penkin and S.N.Shabanova, Opt.Spectrosc.(URSS),  
14, 5 (1963)
- I.18-. G.D.Bell and R.B.King, Astrophys.J., 133, 718 (1961)
- I.19-. W.Gough and G.W.Series, Proc.Phys.Soc (London) A85,  
469 (1965)
- I.19bis-.W.Gough and S.B.Griffiths, J.Phys.B: Atom.Molec.  
Phys., 10, 817 (1977)

- I.20-. L.L.Shimon and N.M.Erdevdi, Opt.Spectros., 42, 137 (1977)
- I.21-. C.E.Moore, Atomic Energy Levels, NBS 467, vol 11C (U.S.GPO, Washington, D.C. 1958)
- I.22-. P.F.Gruzdev and N.A.Afanaseva, Opt. Spectrosc. 44, 614 (1978)
- I.23-. E.U.Condon and G.H.Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", Cambridg University Press. London (1935)
- I.24-. R.D.Cowan, "The Theory of Atomic Structure and Spectra", University of California Press (1981)
- I.25-. I.I.Sobel'man, "Introduction to the Theory of Atomic Spectra (Pergamon Press, 1972)
- I.26-. G.K.Woodgate, "Elementary Atomic Structure" Mc Graw Hill (1970)
- I.27-. A.R.Edmons "Angular Momentun in Quantum Mechanics" Princeton University Press (New Jersey, 1957)
- I.28-. D.M.Brink and G.R.Satchler, "Angular Momentum" Oxford University Press (1968)
- I.29-. D.R.Bates and A.Damgaard, Phyl.Trans.Roy.Soc. A242, 101 (1949)
- I.30-. C.Peraza, Tesis Doctoral, Univ.Complutense de Madrid, Fac. de Ciencias Eísicas (1992)
- I.31-. A.E.S.Green, D.L.Sellin and A.S.Zachor, Phys.Rev. 184, 1 (1969)
- I.32-. C.Froese Fischer, Computer Physics Communications.1, 151 (1969)
- I.33-. J.Migdalek and W.E.Baylis, J.Phys.B:Atom.Molec:Phys. 12 (16), 2595 (1979)
- I.34-. S.Fraga, J.Karwowski and K.M.S.Saxena "Handbook of Atomic Data". Esevier Scientific Publisins Company, Ansterdan (1976)
- I.35-. P.F.Gruzdev, Opt.Spectros. (URSS) 20, 209 (1966)
- I.36-. A.Burgess and M.J.Seaton, Mon.Not.R.Astr.Soc. 120, 121 (1960)
- I.37-. P.F.Gruzdev and A.I.Sherstyuk, Opt.Spectrosc. (URSS) 40, 353 (1976)
- I.38-. J.Terpstra and J.A.Smit, Physica 24, 937 (1958)
- I.39-. G.Pichler, Fizika,4, 179-188 (1972)
- I.40-. A.Filippov and Prokofiev, Z.Fhysik 33, 647 (1933)

- I.41-. H.E.Clearman, Journal of the Optical Society of America 42, 373 (1952)
- I.42-. N.A.Gatsyuk and I.P.Zapesochny, Opt.Spectrosc. (URSS) 32, 561 (1972)
- I.43-. W.R.S.Garton, W.H.Parkinson and E.M.Reeves, Canadian Journal of Physics 44, 1745 (1966)
- I.44-. G.Jönsson and H.Lundberg, Z.Phys. A313, 151 (1983)
- I.45-. Y.Yönsson et al , Z.Phys A316, 259 (1984)
- I.46-. M.D.Davidson et al, Astron.Astrophys. 238,452 (1990)
- I.47-. Xinghons He et al, J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys., 23, 661 (1990)
- I.48-. B.J.Albright, K.Bartschat and P.R.Flicek, J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys. 26, 337-344 (1993)
- I.49-. J.V.James and C.C.Wang, Phys.Rev. A32, 643 (1985)
- I.50-. J.V.James and C.C.Wang, Phys.Rev. A34, 1117 (1986)
- I.51-. G.Hermann, G.Lasnitschka, J.Richter and A.Scharmann, Z. Phys.D.Atoms.Molecules and Clusters 10, 27-33 (1988)
- I.52-. J.M.Bridges and W.L.Wiese, Phys. Rev. A2, 285 (1970)
- I.53-. G.F.Kirkhight and M.Sargent "Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy". Academic press inc (London)CID (1974)
- I.54-. H.M.Crosswhite, G.H.Dieke and C.S.Legagneur, J.Opt. Soc.Am., 45, 270 (1955)
- I.55-. A.I.Bochetsova, B.V.L'Vov, E.N.Pavlovskaya and V.K.Prokofév, J.Appl.Spectroscopy, 2, 62 (1965)
- I.56-. P.Martin et al, Anales de Física B85, 70 (1989)
- I.57-. A.N.Záidel, G.V.Ostróvskaya and Yu.I.Ostrovski "Técnica y práctica de espectroscopía". Ed.Mir (URSS) (1976). Traducción al español (1979)
- I.58-. G.Olsen, WhyInGaAs detectors outperform Germanium Lightwave, February (1986)
- I.59-. D.P.Blair and P.H.Sydenham, J.Phys. E:Sci.Instrum. 8, 621 (1975)
- I.60-. M.L.Meade, J.Phys. E:Sci.Instrum. 15, 395 (1982)
- I.61-. P.A.Temple, J.Phys.43, 801 (1975)
- I.62-. Precision Waveform Generator Voltaje Controlled Oscillator Intersil, Application Note 8038 (1981)
- I.63-. A.R.Striganov and N.S.Sventitskii, "Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms", IFI/Plenum,

New York (1968)

- I.64-. Handbook of Chemistry and Physics, Library of Congress Card.No 13-11056, Printed in U.S.A. (1979)
- I.65-. I.Tanarro and J.Campos, J.Quant.Spectrosc.Radiat. Transfer 36, 345-348 (1986)
- I.66-. R.A.Lilly, J.Opt.Soc.Am 66, 245-249 (1976)
- I.67-. W.L.Wiese et al, J.Opt.Soc.Am. 59, 1206 (1969)
- I.68-. I.Tanarro and J.Campos, Can.J.Phys. 63, 1389-1392 (1985)
- I.69-. M.J.G.Borge and J.Campos,Physica 119C, 359 (1983)
- I.70-. W.L.Wiese et al, Physical Review A, 39, 2471 (1989)
- I.71-. D.R.Inglis and E.Teller, Astrophys.J. 90, 439 (1934)
- I.72-. A.P. Thorne "Spectrophysics", Chapman and Hall LTD (1988)
- I.73-. R.W.P.Macwhirter's in "Plasma Diagnostic Techniques" (R.H.Huddleston and S.L.Leonard, eds) Chapter 5. Academic Press New York (1963)
- I.74-. K.H.Krysmanski, Ann.Physik 15, 207 (1965)
- I.75-. M.A.Rebolledo and E.Bernabeu, Rev.Acd.Cienc.Exactas. Fis-Quim.Nat.Zaragoza 28, 467 (1973)
- I.76-. A.C.Hartley, E.Lindroth and A.M.Martensson-Pendrill, J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys 2, 3417-3436 (1990)
- I.77-. A.C.Hartley and P.G.H.Sanders, J.Phys.B:At.Mol.Opt. Phys. 23, 4197-4206 (1990)
- I.78-. S.T.Chen and A.Gallagher, Phys.Rev. A15 888 (1977)
- I.79-. E.B.Aleksandrov, A.V.Baranov and V.N.Kulyasov, Opt. Spectrosc.(USSR) 44, 624 (1978)
- I.80-. I.I.Shafranosh, T.A.Snegurskaya and I.S.Aleksakhin, Opt.Spectrosc. (USSR) 68, 152 (1990)

PROBABILIDADES DE TRANSICION EN EL ATOMO DE PLOMO NEUTRO Y  
EN EL ATOMO DE PLOMO IONIZADO.

## II.1 INTRODUCCION

Las fuerzas de oscilador del Pb I han sido calculadas y medidas por distintos autores en los últimos años: C.H.Corliss and W.Bozman (ref.II.1), M.Z.Khokhlov (ref.II.2), N.P.Penkin and I.Yu.Yu.Slavenas (ref.II.3), W.A.Brown (ref.II.4), E.B.Saloman and W.Happer (ref.II.5), J.Lotrian y col (ref.II.6), M.H.Miller y col (ref.II.7), L.Holmgren and S.Garpman (ref.II.8), J.Migdalek (ref.II.9), D.L.Lambert y col (ref.II.10), G.H.Lawrencer (ref.II.11), P.F.Gruzdev (ref.II.12), V.V.Flambaun and O.P. Sushkov (ref.II.13) y P.S.Ganas (ref.II.14). En cambio para valores de probabilidades de transición del Pb II hay pocas medidas y pocos cálculos en la literatura: M.H.Miller y col (ref.II.7), W.A.Brown (ref.II.4), E.P.Trukhan and L.I.Kirelevskii (ref. II.15), J.Migdalek (ref.II.16), M.D.Kunisz and J.Migdalek (ref.II.17).

Dado el continuo interés por estos datos, se han realizado medidas de probabilidades de transición para 28 líneas pertenecientes a las series S y D del Plomo neutro, obteniéndose valores que están en buen acuerdo con las medidas realizadas por los autores referenciados. Además se han obtenido valores experimentales de probabilidades de transición para 30 líneas pertenecientes a las series S, P, D y F del Plomo ionizado, de las cuales solo hay 9 valores previos debidos a M.H.Miller (ref.II.7). Se han efectuado los cálculos correspondientes utilizando el modelo de acoplamiento LS con un potencial semiempírico teniendo en cuenta los efectos de polarización del "core". Se han introduciendo los términos relativistas en la ecuación de Schrödinger, y se han considerando los efectos del tamaño finito del núcleo, tal y como ya se ha descrito en el capítulo I para el Talio neutro.

Las medidas realizadas en este trabajo tanto para el Pb I como para el Pb II se han llevado a cabo utilizando dos métodos experimentales diferentes : (I) Mediante el recuento de fotones y (II) Mediante el estudio de un plasma producido al incidir un haz laser sobre las distintas muestras en estudio (LPP, plasma producido por laser), cuya detección y análisis se ha realizado con un Analizador Optico Multicanal.

Con estos dos métodos se han obtenido espectros de emisión, apareciendo líneas de las dos especies aquí estudiadas, y de los elementos que se han utilizado como gases de llenado, así como de los que se encontraban como impurezas en las muestras utilizadas.

El acuerdo entre los resultados obtenidos con ambos métodos es muy satisfactorio. Además se ha realizado un estudio de propiedades de los plasmas producidos por laser, en concreto plasmas obtenidos con muestras de Plomo y muestras obtenidas al alear Plomo y Estaño a distintas concentraciones y en distintas condiciones (aire, vacío y a distintas atmósferas de Argón). Se han obtenido temperaturas electrónicas de las especies en las diferentes condiciones de estudio, pudiéndose asegurar la existencia de equilibrio termodinámico local (E.T.L.) en el plasma, así como también se ha obtenido el valor de la densidad de electrones del plasma estudiado en cada caso.

El capítulo se estructura de la siguiente forma: el apartado II.2 contiene la descripción del átomo de Plomo neutro y del ionizado, junto con sus digramas de niveles; en el II.3 se describen los cálculos realizados y el proceso para calcular las probabilidades de transición para líneas pertenecientes a las series S, P, D y F del Pb II, apareciendo todos los resultados tabulados junto con parte de los recopilados en la literatura. En el apartado II.4 se describen los cálculos realizados para obtener el valor de la integral radial cuadrupolar en la transición  $6s^2 6p \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6s^2 6p \ ^2P_{1/2}^0$  del Pb II; en el II.5 se trata la obtención de las vidas medias calculadas del Pb II junto con los resultados. En el apartado II.6 se describen los métodos

y dispositivos experimentales utilizados para la obtención de espectros de emisión del Pb I y del Pb II; en el II.7 se hace un estudio sobre las intensidades de líneas (probabilidades de transición relativas) y como se han obtenido.

En el apartado II.8 se hace un estudio de la temperatura y de la densidad de electrones de los distintos plasmas generados por laser al utilizar las diferentes muestras, presentando los valores obtenidos.

Por último en el apartado II.9 se dan los valores de las probabilidades de transición obtenidas para ambas especies (Pb I y Pb II), y en el apartado II.10 las referencias de este capítulo.

## II.2 NIVELES DE ENERGIA DEL Pb I Y DEL Pb II. DIAGRAMAS DE GROTRIAN

El estado fundamental del Pb I ( $Z = 82$ ) es:  $[Xe] 4f^{14}5d^{10} 6s^2 6p^2 \ ^3P_0$ , con términos excitados de la configuración que en acoplamiento LS son:  $\ ^3P_{1,2}$ ,  $\ ^1D_2$  y  $\ ^1S_0$ .

Cuando el átomo está excitado los niveles correspondientes son estados singletes y tripletes, de configuración:  $[Xe 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p \left( \begin{smallmatrix} 2P^0 \\ 1/2 \end{smallmatrix} \right)]$ ; por tanto los niveles excitados observados del Pb I están basados en un "core" más el electrón óptico ocupando el orbital  $nl$ , y el electrón óptico es un  $6p$ .

Si el "core" es  $[Xe 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p \left( \begin{smallmatrix} 2P^0 \\ 1/2 \end{smallmatrix} \right)]$  origina niveles que, en acoplamiento LS, se denominan:

$$\ ^3P_{1,0}^0, \ ^3P_{1,0}, \ ^3D_{2,1}^0, \ ^3D_{2,1}, \ ^3F_{3,2}^0, \ ^3F_{4,3,2}, \text{ y } \ ^1F_3$$

; estos niveles se encuentran bastante separados en energía entre sí, excepto los niveles  $\ ^3D^0$  y los  $\ ^3D$  que están muy próximos.

Si el "core" es  $[Xe 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p \left( \begin{smallmatrix} 2P^0 \\ 3/2 \end{smallmatrix} \right)]$  origina niveles que se denominan:  $\ ^3P_{2,1}^0, \ ^1P_1^0, \ ^3D_3$  y  $\ ^3D_3^0$ , que están bastante separados en energía y que se encuentran en gran parte



por encima del límite de ionización, constituyendo lo que se denominan estados de autoionización.

El diagrama de niveles (diagrama de Grotrian) correspondientes a los estados de estos "cores" puede verse en la figura II.1.

El estado fundamental del Pb II ( $Z = 81$ ) es:  $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2 P_{1/2}^0$  cuando está ionizado; el electrón óptico puede corresponder a un orbital "6p" o a un "6s".

El "core" correspondiente al primer caso es:  $[Xe 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 (^1S)]$  y los estados excitados de dicho electrón dan el mismo tipo de términos que los átomos alcalinos, como le ocurre al Tl I y que en el esquema de acoplamiento de Russell-Saunders se denominan:  $^2P_{3/2,1/2}^0$ ,  $^2S_{1/2}$ ,  $^2D_{5/2,3/2}$ ,  $^2F_{7/2,5/2}^0$  y  $^2G_{9/2,7/2}$ ; estos niveles son ejemplos puros de dicho tipo de acoplamiento, y están bien separados en energía entre sí con excepción de los niveles de la serie  $6s^2 (^1S) nf^2 F_{5/2,7/2}$  y de la  $6s^2 (^1S) ng^2 G_{7/2,9/2}$ .

Si el electrón óptico es el "6s" los niveles se denominan:  $^2S_{1/2}$ ,  $^4P_{1/2,3/2,5/2}$ ,  $^2P_{1/2,3/2}$  y  $^2D_{3/2,5/2}$ , correspondientes a la configuración  $6s 6p^2 L$ .

El diagrama de niveles correspondiente a estos estados del Pb II se puede observar en la figura II.2.

### II.3 CALCULO DE PROBABILIDADES DE TRANSICION DEL Pb II. RESULTADOS

Se ha comprobado que para las series  $ns^2 S_{1/2}$ ,  $np^2 P_{1/2,3/2}^0$ ,  $nd^2 D_{3/2,5/2}$  y  $nf^2 F_{5/2,7/2}^0$  del Pb II existe una dependencia lineal entre el número cuántico principal efectivo,  $n^*$ , y el número cuántico principal,  $n$ , para cada uno de los niveles estudiados, figura II.3. Se puede considerar que los niveles son estados de Rydberg puros, y por tanto es adecuado el uso de aproximación de Coulomb o de potenciales semiempíricos para el cálculo de magnitudes atómicas.

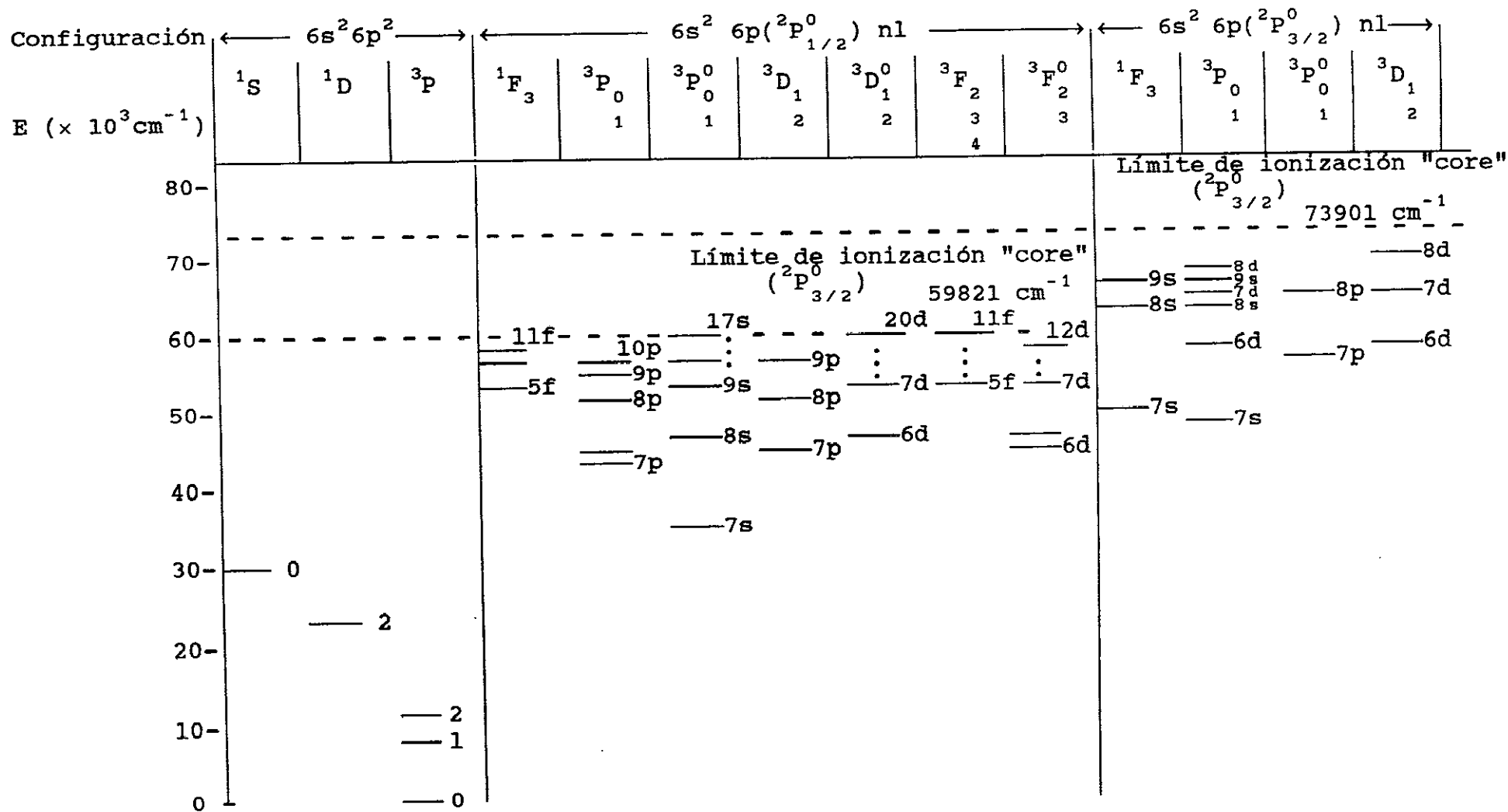


FIGURA II.1 Diagrama de niveles de los estados correspondientes al Plomo neutro

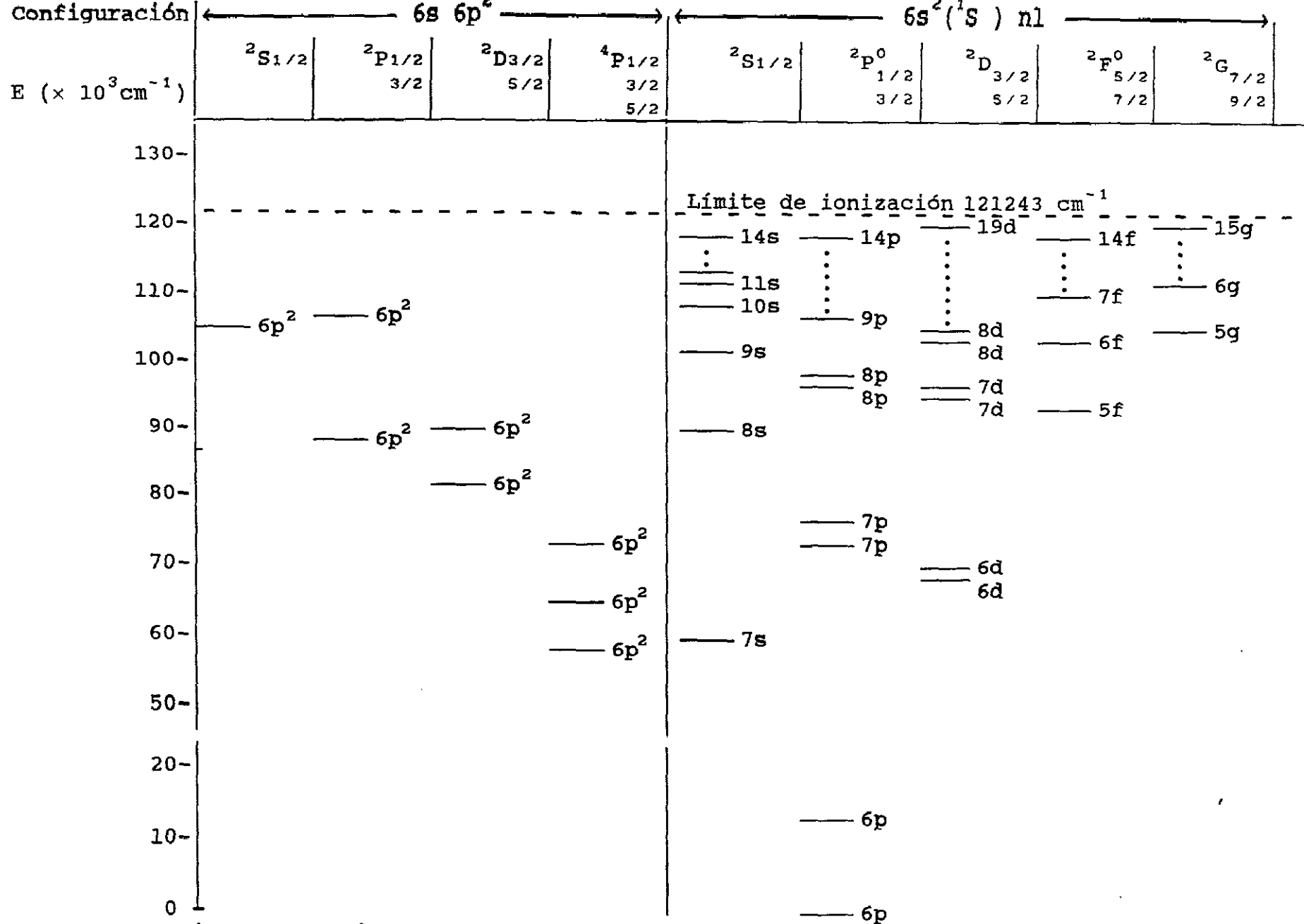


FIGURA II.2 Diagrama de niveles de los estados correspondientes al Pb II

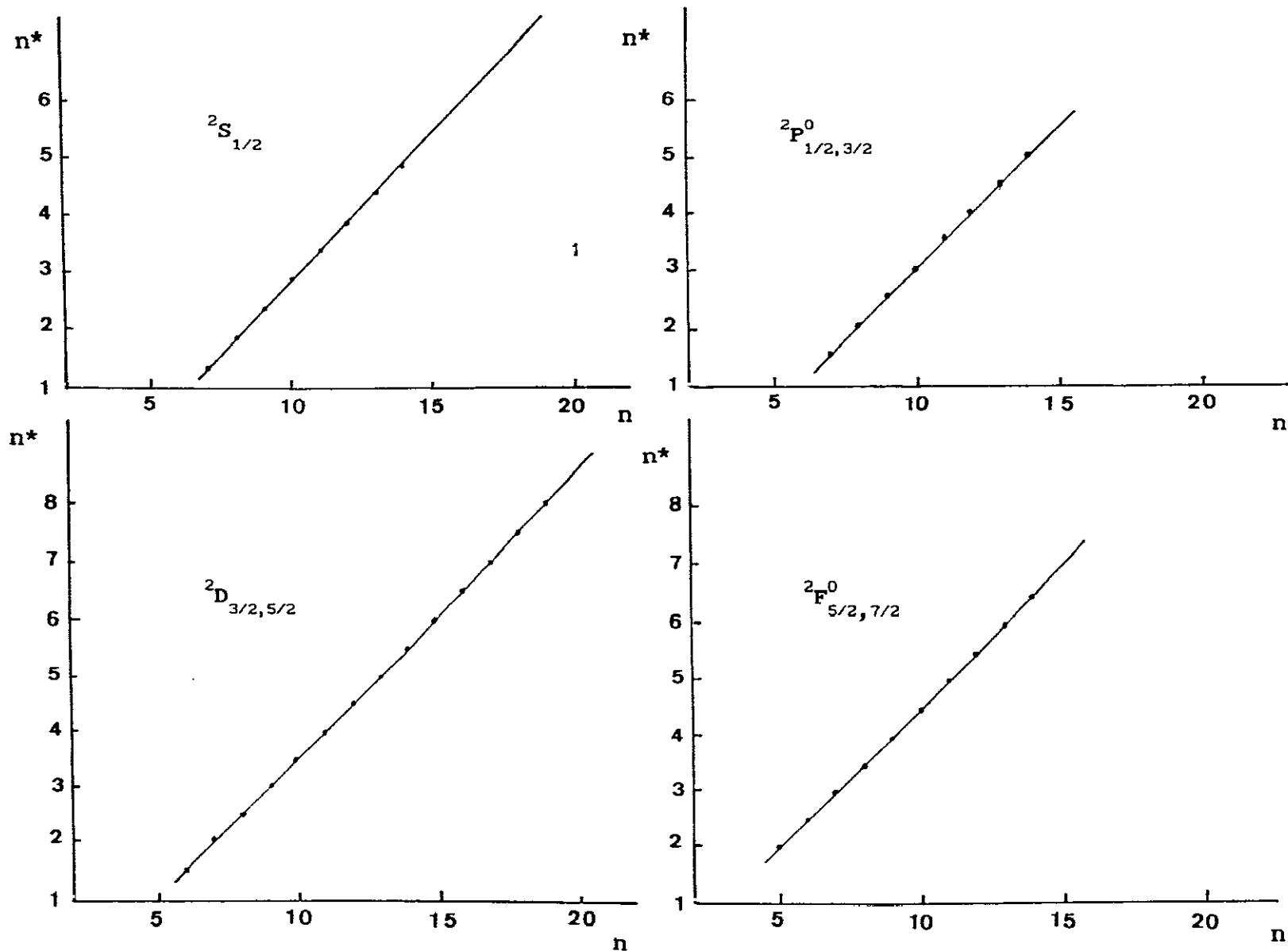


FIGURA II.3 Representación de  $n^*$  frente a  $n$  para las series S, P, D y F del Pb II

Se han realizado cálculos en aproximación de configuraciones simples para obtener valores de las probabilidades de transición y de vidas medias de dicho elemento, que a continuación pasamos a describir.

La parte angular de las probabilidades de transición se ha calculado suponiendo acoplamiento LS. Las funciones de onda radiales del electrón óptico se han obtenido considerando un potencial central, y resolviendo numéricamente por el método de Numerov logarítmico la correspondiente ecuación de Schrödinger , ref.I.32, (ver capítulo I de esta memoria).

El potencial utilizado es:

$$V(r) = \frac{1}{r} \left[ 2 + \frac{Z-2}{H(\exp(r/d)-1)+1} \right] \quad [II.1]$$

dado por Green y col. (refs.I.31 y II.21), y donde  $r$  es la distancia electrón-núcleo en radios de Bohr,  $H$  y  $d$  dos parámetros ajustables, que al no haber ningún valor propuesto por estos autores, en el caso del plomo ionizado, se ha ajustado dicho potencial semiempírico al potencial de Thomas-Fermi, obteniendo como mejores valores de  $H$  y  $d$  los siguientes:

$$d = 0.771$$

$$H = 5.626$$

valores que se toman de partida para el potencial y que al resolver la ecuación de Schrödinger se ajusta el parámetro  $H$  de modo que los autovalores de la energía coincidan con las energías experimentales dadas por Moore (ref.I.21).

Si  $r$  es menor que el radio del núcleo, entonces se utiliza el potencial de la expresión [I.27].

Al ser importante el efecto de polarización del "core" en el cálculo de las probabilidades de transición entre niveles en elementos pesados, se ha añadido al potencial  $V(r)$  un potencial de polarización del "core" así como una corrección al momento dipolar de la transición, utilizando las mismas fórmulas dadas por J.Migdalek y col, (ref.I.32), cuyas expresiones aparecen en

el apartado I.5.2.2 de esta memoria; siendo  $r_c$ , en este caso, el radio correspondiente al máximo de la densidad de carga en el orbital más externo del  $Pb^{2+}$ , valor que se ha tomado de la ref. I.34.

Para incluir los efectos relativistas se han añadido en el Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger los términos de variación de la masa con la velocidad, de Darwin y de acoplamiento espín-orbita, quedando dicha ecuación de la forma de la expresión [I.25], como ya indicamos en el apartado I.5.2.3.

La descripción detallada de estos cálculos, al ser similares a los realizados para el Tl I, se encuentra en el apartado I.5 del capítulo I.

En la tabla II.1 se presenta el valor obtenido para el parámetro  $H$  del potencial en cada ajuste, indicando el nivel a que corresponde, energía en u.a. y el número de puntos,  $\rho_1$ , que se han necesitado para conocer el comportamiento asintótico de  $P_{nl}(\rho)$ , siendo  $P_{nl}(\rho)$  las funciones de onda obtenidas una vez hecho el cambio de variable  $\rho = \ln Zr$ , ya que se ha utilizado un método de Numerov logarítmico para resolver la ecuación radial, como ya se ha dicho anteriormente.

Se han utilizado los mismos programas que aparecen en los Apéndices I.1-I.6, modificados con el fin de contemplar el potencial indicado en la expresión [II.1].

Las probabilidades de transición obtenidas con estos cálculos se muestran en la tabla II.2, que se ha dividido en cuatro partes llamadas II.2.1, II.2.2, II.2.3 y II.2.4. La tabla II.2.1 contiene los resultados correspondientes a transiciones  $ns \rightarrow mp$ ,  $^2S_{1/2} \rightarrow mp \ ^2P_{1/2,3/2}$ , la tabla II.2.2 contiene los resultados correspondientes a transiciones que parten de niveles  $np$   $P_{1/2,3/2}^0$ , la tabla II.2.3 los correspondientes a transiciones que parten de niveles  $nd$   $^2D_{3/2,5/2}$ , y por último la tabla II.2.4 presenta los resultados de las probabilidades de transición correspondientes a transiciones que parten de niveles  $nf$   $^2F_{5/2,7/2}^0$ .

**TABLA II.1 Valores de parámetro H del potencial en el cálculo de los orbitales**

d = 0.771, $\alpha_p = 23.541$ u.a. y $r_0 = 2.231$ u.a.			
Nivel	Energía (Hartrees)	$\rho_1$	H
7s $^2S_{1/2}$	- 0.2815587	275	6.8618
8s $^2S_{1/2}$	- 0.1460897	300	6.8838
9s $^2S_{1/2}$	- 0.0906574	300	6.7514
10s $^2S_{1/2}$	- 0.0606584	300	6.9819
11s $^2S_{1/2}$	- 0.0440552	310	6.8816
12s $^2S_{1/2}$	- 0.0334024	310	6.0725
6p $^2P^0_{1/2}$	- 0.5524237	300	6.0530
6p $^2P^0_{3/2}$	- 0.4882660	300	5.4554
7p $^2P^0_{1/2}$	- 0.2131636	280	6.0844
7p $^2P^0_{3/2}$	- 0.2003466	280	5.4619
8p $^2P^0_{1/2}$	- 0.1192210	285	6.0536
8p $^2P^0_{3/2}$	- 0.1139311	285	5.4297
9p $^2P^0_{1/2}$	- 0.0766421	290	6.0234
9p $^2P^0_{3/2}$	- 0.0739174	290	5.4006
10p $^2P^0_{1/2}$	- 0.0535050	300	6.0235
10p $^2P^0_{3/2}$	- 0.0519057	300	5.3997
6d $^2D_{3/2}$	- 0.2346649	280	5.3898
6d $^2D_{5/2}$	- 0.2382006	300	5.3155
7d $^2D_{3/2}$	- 0.1228342	300	5.7378
7d $^2D_{5/2}$	- 0.1181867	300	5.6596
8d $^2D_{3/2}$	- 0.0813260	300	5.5262
8d $^2D_{5/2}$	- 0.0776991	300	5.4492
9d $^2D_{3/2}$	- 0.0546122	300	5.5926
9d $^2D_{5/2}$	- 0.0542522	300	5.5150
5f $^2F^0_{5/2}$	- 0.1308306	300	6.1878
5f $^2F^0_{7/2}$	- 0.1308989	300	6.1925
6f $^2F^0_{5/2}$	- 0.0836634	300	6.1181
6f $^2F^0_{7/2}$	- 0.0837226	300	6.1043
7f $^2F^0_{5/2}$	- 0.0578882	300	6.0606
7f $^2F^0_{7/2}$	- 0.0579292	300	6.07235

TABLA II.2

TABLA II.2.1 PROBABILIDADES DE TRANSICION DE LINEAS CON ORIGEN EN LOS NIVELES  $ns^2S_{1/2}$  DEL Pb II.

a: Aproximación de Coulomb

b: Potencial paramétrico + P.polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo

c: Potencial paramétrico + P.polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo + corrección al momento dipolar

Transición		$\lambda(\text{\AA})$	Probabilidades de transición ( $\times 10^7 \text{ s}^{-1}$ )						
			Cálculos este trabajo			Exp.	Teóricas		
			a	b	c		Ref. II.16	Ref. II.17	
N.Sup.	N.Inf.	vacío				Ref.II.7			
$7s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	$6p^2P_{1/2}^0$	1682.1	27.0	53.5	44.2	$2.4 \pm 1.1$	32.5	44.7	
	$6p^2P_{3/2}^0$	2204.2	24.0	49.2	40.1		55.2	49.6	
	$8s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	$6p^2P_{1/2}^0$	1121.3	6.82	15.0		10.7	11.1	12.5
		$6p^2P_{3/2}^0$	1331.6	8.15	18.8		12.9	17.7	16.0
$7p^2P_{1/2}^0$		6793.0	4.7	5.2	5.2		3.8	4.5	
$7p^2P_{3/2}^0$		8397.7	5.0	5.5	5.5		2.2	5.7	
$9s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	$6p^2P_{1/2}^0$	986.7	3.0	6.9	4.1		5.1	6.2	
	$6p^2P_{3/2}^0$	1145.9	3.8	9.3	5.3		7.8	7.1	
	$7p^2P_{1/2}^0$	3719.0	1.4	1.7	1.6		1.4	1.4	
	$7p^2P_{3/2}^0$	4153.9	2.0	2.4	2.3		3.0	1.9	
$10s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}^0$	$8p^2P_{1/2}^0$	15951.5	1.3	1.3	1.3				
	$8p^2P_{3/2}^0$	19577.1	1.4	1.4	1.4				
	$6p^2P_{1/2}^0$	926.5	1.4	3.8	2.6		3.0		
	$6p^2P_{3/2}^0$	1065.5	1.9	5.3	3.5		2.4		
$7p^2P_{1/2}^0$	$7p^2P_{1/2}^0$	2987.7	0.75	0.74	0.73		0.81		
	$7p^2P_{3/2}^0$	3261.8	1.1	1.1	1.1		1.2		
	$8p^2P_{1/2}^0$	7780.3	0.45	0.65	0.66				
	$8p^2P_{3/2}^0$	8552.9	0.68	0.98	0.99				
$9p^2P_{1/2}^0$	$9p^2P_{1/2}^0$	28506.3	0.5	0.4	0.45				
	$9p^2P_{3/2}^0$	34364.3	0.58	0.52	0.52				



**TABLA II.2.2 PROBABILIDADES DE TRANSICION DE LINEAS CON ORIGEN EN LOS NIVELES  $np^2P^0_{1/2, 3/2}$  DEL Pb II.**

**a:** Aproximación de Coulomb

**b:** Potencial paramétrico + P.polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo

**c:** Potencial paramétrico + P.polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo + corrección al momento dipolar

Transición		$\lambda(\text{\AA})$	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )				
			Cálculos este trabajo			Exp.	Teór.
			a	b	c		
N.Sup.	N.Inf.	vacío				Ref.II.7	Ref. II.16
$7p^2P^0_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$	$6d^2D_{3/2}$	6661.8	63.1	67.6	56.3	62.0 $\pm$ 22	73.8
		21190.9	2.37	2.96	2.67		
$7p^2P^0_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$	$6d^2D_{3/2}$	5610.4	106	115	94.4	124 $\pm$ 43	124.4
	$6d^2D_{5/2}$	13276.7	0.97	1.20	1.08		
$8p^2P^0_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$	$6d^2D_{3/2}$	12036.6	11.7	14.6	13.1		
		2806.7	10.4	11.6	4.43		
	$6d^2D_{3/2}$	3946.8	0.94	1.31	0.44		
	$8s^2S_{1/2}$	16957.8	12.8	13.3	12.7		
$8p^2P^0_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$	$7d^2D_{3/2}$	126103	0.08	0.08	0.07		
		2718.1	11.4	12.7	4.88		13.9
	$6d^2D_{3/2}$	3773.9	0.11	0.15	0.05		
	$6d^2D_{5/2}$	3666.5	1.05	1.40	0.46		
	$8s^2S_{1/2}$	14168.3	22.0	22.7	21.8		
$7d^2D_{3/2}$	51177.1	0.11	0.12	0.12			
$9p^2P^0_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$	$7d^2D_{5/2}$	107066	0.11	0.12	0.11		
		2223.5	3.96	0.96	1.71		
	$6d^2D_{3/2}$	2883.3	0.58	0.09	0.66		
	$8s^2S_{1/2}$	6560.8	2.43	1.61	2.12		
	$7d^2D_{3/2}$	9863.9	0.89	1.20	1.02		
	$9s^2S_{1/2}$	32509.8	4.32	4.23	4.28		
	$8d^2D_{3/2}$	97276.3	0.41	0.41	0.42		

**TABLA II.2.3 PROBABILIDADES DE TRANSICION DE LINEAS CON  
ORIGEN EN LOS NIVELES  $nd^2D_{3/2,5/2}$  DEL Pb II.**

**a:** Aproximación de Coulomb

**b:** Potencial paramétrico + P.polarización del "core" +  
efectos relativistas y tamaño finito del núcleo

**c:** Potencial paramétrico + P.polarización del "core"  
+ efectos relativistas y tamaño finito del núcleo  
+ corrección al momento dipolar

Transición N.Sup.      N.Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )				Teór. Ref. II.16
			Cálculos este trabajo			Exp. Ref.II.7	
			a	b	c		
$6d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P^0_{1/2}$		1433.9	1427	1825	954.		1409.
	$6p^2P^0_{3/2}$	1796.7	145.	189.	987.		206.0
$6d^2D_{5/2} \rightarrow 6p^2P^0_{3/2}$		1822.1	833.	1089	568.		1179.
$7d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P^0_{1/2}$		1060.6	407	459	193		424.0
	$6p^2P^0_{3/2}$	1246.8	50.1	57.9	24.1		54.93
	$7p^2P^0_{1/2}$	5044.1	1008	111	107	77.0 $\pm$ 23	
	$7p^2P^0_{3/2}$	5878.2	127	140	135		
	$5f^2F^0_{5/2}$	56980.1	0.27	0.29	0.29		
	$6p^2P^0_{3/2}$	1231.2	312	360	150		413.7
$7d^2D_{5/2} \rightarrow 6p^2P^0_{3/2}$		5545.7	91.0	100	96.6	104 $\pm$ 30	
	$5f^2F^0_{5/2}$	35842.3	10.7	11.2	11.3		
	$5f^2F^0_{7/2}$	36036.0	0.05	0.05	0.05		
	$6p^2P^0_{1/2}$	967.2	186	174	44.8		143.3
$8d^2D_{3/2} \rightarrow 6p^2P^0_{1/2}$		1119.7	24.0	22.9	5.82		39.91
	$6p^2P^0_{3/2}$	3456.0	43.7	48.8	42.9		
	$7p^2P^0_{1/2}$	3828.2	6.35	7.20	6.33		
	$5f^2F^0_{3/2}$	9203.9	0.05	0.05	0.04		
	$8p^2P^0_{5/2}$	12023.6	23.9	22.9	22.7		
	$8p^2P^0_{1/2}$	13974.3	3.04	2.92	2.89		
	$6f^2F^0_{3/2}$	194931	0.03	0.03	0.03		
	$6f^2F^0_{5/2}$	1109.8	148	140	35.9		152.6
$8d^2D_{5/2} \rightarrow 6p^2P^0_{3/2}$		3715.0	41.7	47.7	41.9		
	$5f^2F^0_{3/2}$	8564.6	0.06	0.05	0.05		
	$5f^2F^0_{5/2}$	8575.6	0.00	0.00	0.00		
	$8p^2P^0_{7/2}$	12575.5	25.0	24.0	23.9		
	$6f^2F^0_{3/2}$	75643.0	0.46	0.46	0.46		
	$6f^2F^0_{7/2}$	76394.2	0.02	0.02	0.02		

TABLA II.2.4 PROBABILIDADES DE TRANSICION DE LINEAS CON ORIGEN EN LOS NIVELES  $nf \text{ } ^2\text{F}_{5/2,7/2}^0$  DEL Pb II.

a: Aproximación de Coulomb

b: Potencial paramétrico + Potencial de polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo

c: Potencial paramétrico + Potencial de polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo + corrección al momento dipolar

Transición N.Sup.      N.Inf.		$\lambda(\text{\AA})$ vacío	Probabilidades de transición ( $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )					
			Cálculos este trabajo			Experimentales		
			a	b	c	Ref.II.7	Ref.II.4	Ref.II.15
5f $^2\text{F}_{5/2}^0 \rightarrow$	6d $^2\text{D}_{3/2}$	4388.10	230.9	240.7	197.7	44.0 $\pm$ 15.0	> 86.0	128.0
	6d $^2\text{D}_{5/2}$	4243.60	18.2	19.0	15.6			
5f $^2\text{F}_{7/2}^0 \rightarrow$	6d $^2\text{D}_{5/2}$	4246.30	273.0	284.5	233.7	29.0 $\pm$ 11.0	> 400	
6f $^2\text{F}_{5/2}^0 \rightarrow$	6d $^2\text{D}_{3/2}$	3017.41	64.23	66.05	41.81			
	6d $^2\text{D}_{5/2}$	2948.32	4.91	4.99	3.15			
	7d $^2\text{D}_{3/2}$	11631.96	46.68	46.58	44.91			
	7d $^2\text{D}_{5/2}$	13197.83	2.28	2.28	2.20			
6f $^2\text{F}_{7/2}^0 \rightarrow$	6d $^2\text{D}_{5/2}$	2949.50	65.32	74.90	47.24			
	7d $^2\text{D}_{5/2}$	13220.51	34.06	33.98	32.77			

En la tercera columna de cada tabla aparecen los valores correspondientes a los cálculos realizados en aproximación de Coulomb; en la cuarta los valores obtenidos al considerar el potencial paramétrico al que se le ha sumado un potencial de polarización del "core" más efectos relativistas y el tamaño finito del núcleo, y en la quinta se consideran además los efectos de polarización del "core" en el cálculo del elemento de matriz de transición. En las restantes columnas se presentan algunos de los pocos valores que hay tanto medidos como calculados por otros autores recogidos de la bibliografía; los cálculos de J.Migdalek (ref.II.16) y M.D. Kunisz (ref.II.17) son los más extensos.

Al comparar los valores calculados en este trabajo con los calculados por otros autores, se observa que los presentes se acercan más a los de otros autores cuando no se tiene en cuenta la corrección al momento dipolar. Al comparar los valores obtenidos mediante estos cálculos con los medidos por otros autores solo podemos decir que, tanto si se tiene en cuenta la polarización del "core" en el elemento de matriz de transición como si no se considera, los valores calculados están en buen acuerdo con los experimentales, puede ser debido a la poca precisión con la que han sido medidos. Las probabilidades de transición con origen en los niveles  $5f \ ^2F_{5/2,7/2}^0$  son las que han sido más medidas, pero los valores obtenidos por los diferentes autores discrepan tanto entre sí, que no permiten realizar conclusiones fiables.

Todo esto nos ha llevado a realizar determinaciones experimentales para aportar nuevos valores de las probabilidades de transición del Pb II.

#### II.4 CALCULO DE LA INTEGRAL RADIAL CUADRUPOLEAR EN LA TRANSICION $6p \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6p \ ^2P_{1/2}^0$ DEL Pb II

Con las funciones de onda correspondientes obtenidas en los cálculos descritos anteriormente, en el caso en que se han

tenido en cuenta todos los efectos y la corrección al elemento de matriz, se ha calculado el valor de la integral cuadrupolar eléctrica en la transición  $6s^2\ 6p\ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6s^2\ 6p\ ^2P_{1/2}^0$  de 7099.8 Å, utilizando la expresión (en u.a.) siguiente:

$$s_q = \int_0^\infty P_{n1}(r) \, r^2 \, P_{n'1}(r) \, dr \tag{II.2}$$

, expresión que con el cambio de variable, para utilizar el método de Numenov logarítmico,  $r = \frac{1}{Z} e^\rho \, dr = \frac{1}{Z} e^\rho \, d\rho \, P_{n1}(r) = F(\rho) \, r^{-1/2}$ , queda:

$$s_q = \frac{1}{Z^2} \int_{-\infty}^\infty F(\rho) \, e^{2\rho} \, F'(\rho) \, d\rho \tag{II.3}$$

obteniéndose un valor de 6.8 [ $a_0^2 e$ ], que está en mejor acuerdo con el resultado experimental obtenido por M.Hults (ref.II.18) que los resultados calculados por otros autores, (refs.II.19 y II.20), como se puede ver en la tabla II.3.

TABLA II.3 INTEGRAL RADIAL CUADRUPOLAR

Configuración electrónica	$\lambda(\text{Å})$ aire	$s_q$ en [ $a_0^2 e$ ]			
		Téóricos			Experime.
		Este Trabajo	Ref.II. 19	Ref.II. 20	Ref.II. 18
$6p\ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2}^0$	7099.8	6.8	10.3	11.2	$7.8 \pm 1.4$

Podemos concluir que las funciones de onda obtenidas con estos cálculos son buenas.

II.5 VIDAS MEDIAS CALCULADAS DEL Pb II. RESULTADOS

Conocidas todas las probabilidades de transición que provienen de un nivel y aplicando la expresión [I.5] se obtiene la vida media de dicho nivel.

En la tabla II.4 se muestran las vidas medias obtenidas de

la suma de las probabilidades de transición calculadas en cada uno de los casos estudiados: la primera columna corresponde al nivel; la segunda columna a los valores de las vidas medias obtenidas con los cálculos realizados en aproximación de Coulomb; la tercera incorpora los valores obtenidos mediante los cálculos realizados considerando el potencial paramétrico al que se le ha sumado un potencial de polarización del "core" y teniendo en cuenta efectos relativistas y el tamaño finito del núcleo; en la cuarta columna se ofrecen los resultados obtenidos al tener en cuenta además de los efectos citados la polarización del "core" en el elemento de matriz de transición. En las columnas restantes se presenta una recopilación de las vidas medias existentes en la Bibliografía, tanto teóricas como experimentales pudiendo comparar los resultados.

Se observa un mejor acuerdo de los valores obtenidos en este trabajo con los valores experimentales existentes en la literatura cuando se han considerado todas las correcciones, caso c de la tabla, con la excepción del nivel  $7s\ ^2S_{1/2}$ .

La vida media calculada para dicho nivel es del orden de la calculada por otros autores, valores muy bajos comparados con el valor obtenido en la medida realizada por V.N.Gorshkov, ref.II.22.

Se ha efectuado una representación logarítmica de las vidas medias de los niveles estudiados,  $\tau$ , frente al número cuántico principal efectivo; representación que se ha realizado para los tres casos, a, b y c, y poder comprobar si dichas vidas medias siguen la ley  $\tau = c(n^*)^m$  con m muy próximo a 3 (ref.I.22, I.43, I.44 y I.45). En la tabla II.5 se presentan los valores obtenidos, apreciándose que la serie  $ns\ ^2S_{1/2}$  siguen la ley, sobre todo cuando se ha tenido en cuenta la corrección al momento dipolar ya que el m obtenido es muy próximo a 3. Para las series  $np\ ^2P_{1/2}^0$ ,  $nd\ ^2D_{3/2}$  y  $nf\ ^2F_{5/2}^0$  el valor de m es más próximo a 3 en el caso (b), es decir sin tener en cuenta la corrección al momento dipolar, mientras que en las series  $np\ ^2P_{3/2}^0$ ,  $nd\ ^2D_{5/2}$  y  $nf\ ^2F_{7/2}^0$  el valor de m se aleja de 3.

TABLA II.4 VIDAS MEDIAS DE ALGUNOS NIVELES,  $ns\ ^2S_{1/2}$ ,  $np\ ^2P^0_{1/2,3/2}$ ,  $nd\ ^2D_{3/2,5/2}$  Y  $nf\ ^2F^0_{5/2,7/2}$  DEL Pb II.

a: Aproximación de Coulomb  
b: Potencial paramétrico + P.polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo  
c: Potencial paramétrico + P.polarización del "core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo + corrección al momento dipolar

Nivel	Vidas medias (ns)				
	Teóricas				Experimentales
	Estos cálculos			Otros autores	Ref.II.22
	a	b	c	Ref.	
7s $^2S_{1/2}$	1.96	0.97	1.19	1.14 (II.16)	7.20 ± 0.90
				1.06 (II.17)	
8s $^2S_{1/2}$	4.96	2.25	2.92	2.87 (II.16)	
				2.58 (II.17)	
9s $^2S_{1/2}$	7.83	4.32	6.15		15.2 ± 1.7
10s $^2S_{1/2}$	13.47	7.34	9.45		
7p $^2P^0_{1/2}$	15.26	14.17	16.97		
7p $^2P^0_{3/2}$	8.45	7.67	9.21		
8p $^2P^0_{1/2}$	41.26	38.07	56.56		10.2 ± 1.2
8p $^2P^0_{3/2}$	28.72	26.89	36.41		
6d $^2D_{3/2}$	0.64	0.50	0.95	0.62 (II.16)	3.4 ± 0.4
6d $^2D_{5/2}$	1.20	0.92	1.76	0.85 (II.16)	
7d $^2D_{3/2}$	1.75	1.56	2.96		
7d $^2D_{5/2}$	2.47	2.17	4.04		
8d $^2D_{3/2}$	3.49	3.59	7.96		
8d $^2D_{5/2}$	4.65	4.70	9.78		
5f $^2F^0_{5/2}$	4.01	3.85	4.69		5.9 ± 0.6
5f $^2F^0_{7/2}$	3.66	3.51	4.28		
6f $^2F^0_{5/2}$	8.47	8.34	10.86		
6f $^2F^0_{7/2}$	10.06	9.18	12.50		
					5.8 ± 0.6
					11.6 ± 1.5

**TABLA II.5 VIDAS MEDIAS DE LOS NIVELES (EN ns), ns  $^2S_{1/2}$ , np  $^2P^0_{1/2,3/2}$ , nd  $^2D_{3/2,5/2}$  Y nf  $^2F^0_{5/2,7/2}$  DEL Pb II ESTUDIADOS FRENTE AL NUMERO CUANTICO PRINCIPAL EFECTIVO.**

**a:** Aproximación de Coulomb

**b:** Potencial paramétrico + P. polarización del "Core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo

**c:** Potencial paramétrico + P. polarización del "Core" + efectos relativistas y tamaño finito del núcleo + corrección al momento dipolar

Nivel	a	b	c
ns $^2S_{1/2}$	$\tau=1.00 (n^*)^{2.46}$	$\tau=0.45 (n^*)^{2.67}$	$\tau=0.55 (n^*)^{2.75}$
np $^2P^0_{1/2}$	$\tau=3.57 (n^*)^{3.42}$	$\tau=3.35 (n^*)^{3.40}$	$\tau=2.93 (n^*)^{4.14}$
np $^2P^0_{3/2}$	$\tau=1.17 (n^*)^{4.33}$	$\tau=1.01 (n^*)^{4.44}$	$\tau=1.00 (n^*)^{4.87}$
nd $^2D_{3/2}$	$\tau=0.19 (n^*)^{3.19}$	$\tau=0.12 (n^*)^{3.70}$	$\tau=0.20 (n^*)^{3.97}$
nd $^2D_{5/2}$	$\tau=0.48 (n^*)^{2.38}$	$\tau=0.31 (n^*)^{2.86}$	$\tau=0.55 (n^*)^{2.99}$
nf $^2F^0_{5/2}$	$\tau=0.43 (n^*)^{3.35}$	$\tau=0.38 (n^*)^{3.46}$	$\tau=0.38 (n^*)^{3.76}$
nf $^2F^0_{7/2}$	$\tau=0.18 (n^*)^{4.52}$	$\tau=0.20 (n^*)^{4.30}$	$\tau=0.17 (n^*)^{4.80}$

## II.6 MÉTODOS Y DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.

Como ya se indicó, existen pocas medidas de probabilidades de transición para el Pb II, y las pocas que hay están medidas con gran error, y con grandes discrepancias entre los distintos autores. Esta situación ha sido el motivo de esta parte del presente trabajo.

Según lo dicho las medidas se han realizado utilizando distintas fuentes de emisión y distintos dispositivos experimentales para obtener el espectro de emisión del Pb II y del Pb I, y poder extraer la información requerida.

### II.6.1 Métodos experimentales

Como se indicó en el apartado II.1 las medidas de intensidades de línea se han llevado cabo utilizando dos métodos



experimentales diferentes:

(I) Mediante el recuento de fotones y

(II) Mediante el estudio espectroscópico de un plasma producido al incidir un laser sobre una muestra del elemento en estudio (plasma producido por laser), detectado y analizado mediante un Analizador Optico Multicanal, OMA.

La determinación experimental de las probabilidades de transición se ha realizado a partir de la medida directa de intensidades de las líneas espectrales que parten del mismo nivel superior, en los espectros de emisión obtenidos en este trabajo.

En un plasma de emisión en el que la autoabsorción de la radiación se puede considerar despreciable, y conociendo las intensidades relativas de todas las líneas que parten de un nivel, se pueden determinar las correspondientes probabilidades de transición absolutas utilizando la expresión [I.32] sin hacer ninguna suposición sobre la existencia de equilibrio termodinámico local ya que evitamos conocer la población del nivel, así como aplicando el método de la regla de Suma para fuerzas de línea descrito en el apartado I.7.

También es bien sabido que para un plasma ópticamente delgado la intensidad de línea en número de fotones por cada segundo, suponiendo la existencia de Equilibrio Termodinámico Local (E.T.L.), viene dada por la expresión [I.36] y que la representación en escala semilogarítmica de la expresión [I.37] permite calcular la temperatura electrónica, como ya se indicó en la página 152 de esta memoria. Con la medida de las intensidades relativas de línea y la temperatura electrónica se pueden obtener los valores de las probabilidades de transición absolutas correspondientes a dichas líneas.

### II.6.2 Dispositivos experimentales

(I)- Recuento de fotones individuales, que nos ha permitido obtener valores de probabilidades de transición del Pb I y del Pb II en el margen (2000-7300) Å.

La luz procedente de una fuente luminosa se enfoca sobre la rendija de entrada de un monocromador y es recogida por un fotomultiplicador colocado en la rendija de salida; las señales procedentes del detector son tratadas por un preamplificador antes de ser enviadas a un amplificador-discriminador, y seguidamente a través de un frecuencímetro son recogidas por un registrador, en este caso gráfico. El diagrama bloque de este dispositivo es el presentado en la figura I.17, y en las figuras I.20, I.21, I.22 y I.23 los esquemas del preamplificador, amplificador, discriminador y frecuencímetro utilizados, que aparecen en las páginas 84 y 90-93 de esta memoria.

(II)- Plasmas producidos al hacer incidir un haz laser sobre las distitas muestras en estudio.

La luz procedente del plasma ha sido recogida por la rendija de un monocromador, siendo detectada y analizada a la salida del monocromador por un Analizador Optico Multicanal (OMAIIII), instalado en lugar de la rendija de salida; en la figura II.4 se presenta un diagrama bloque. El haz laser se desvía mediante reflexión total en un prisma recto, y es enfocado, con una lente de cuarzo de 12 cm de distancia focal, a la superficie de la muestra colocada en posición horizontal, con una densidad de potencia en su superficie de  $4.8 \cdot 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$ , produciendo un plasma de 0.5 mm de diametro. La luz emitida por el plasma ha sido recogida directamente por la rendija del monocromador colocada a 8 cm del plasma. Con este montaje se han obtenido valores para líneas entre los (2000 - 7000) Å.

La luz procedente del plasma se recoge mediante una lente de cuarzo en una fibra óptica que la transmite a la rendija de entrada del monocromador (ver diagrama bloque en la figura II.5). La lente y el conector de la fibra óptica se han montado en un resorte telescópico que permite variar su distancia relativa hasta hacerlas coincidir con la distancia de enfoque de la imagen del plasma, manteniendo alineado el conjunto plasma-lente-fibra óptica. El soporte está montado en un banco de óptica, lo que permite desplazarlo horizontalmente y verticalmente de forma controlada, variando así la zona del plasma cuya imagen se recoge

en la fibra óptica.

Se ha escogido la distancia focal de la lente y su distancia al plasma de forma que produzca una imagen ampliada; en este trabajo se ha escogido  $f = 5$  cm, situado a  $s = 17$  cm del plasma y  $s' = 5.5$  cm de la entrada de la fibra óptica. Con este montaje solo se han obtenido valores para líneas de 3000 Å a 7000 Å, ya que la variación del índice de refracción de los materiales ópticos con la longitud de onda conlleva cambios en la distancia focal de las lentes, que son importantes en la aproximación a la región ultravioleta del espectro. Los valores de las probabilidades de transición para dichas líneas, en el margen (3000-7000) Å, han sido similares a los obtenidos con el otro montaje.

Estos dos montajes han permitido la recogida de luz desde diferentes zonas del plasma.

Se ha dispuesto de una cámara preparada para generar el plasma, con el blanco en vacío o en un gas a la presión deseada. La cámara dispone de un sistema que permite cambiar la posición de la muestra manteniendo el vacío o el gas de llenado a la presión deseada, de manera que el plasma se forma en cada medida sobre la superficie lisa del blanco y no sobre el cráter formado en la medida anterior; además dispone de una ventana de cuarzo por la que sale la luz que es enviada a la rendija de entrada del monocromador. El esquema del dispositivo puede apreciarse en las figuras II.4 y II.5.

#### II.6.2.1 Instrumentación

Las fuentes de emisión usadas han sido, una lámpara de cátodo hueco y un plasma generado por laser.

Para estudiar el espectro del Pb I y del Pb II se ha utilizado una lámpara de cátodo hueco comercial de ventana de cuarzo, con cátodo de Plomo en pequeña cantidad y con Neón como gas de llenado, alimentada con una intensidad de corriente de (3-7) mA.

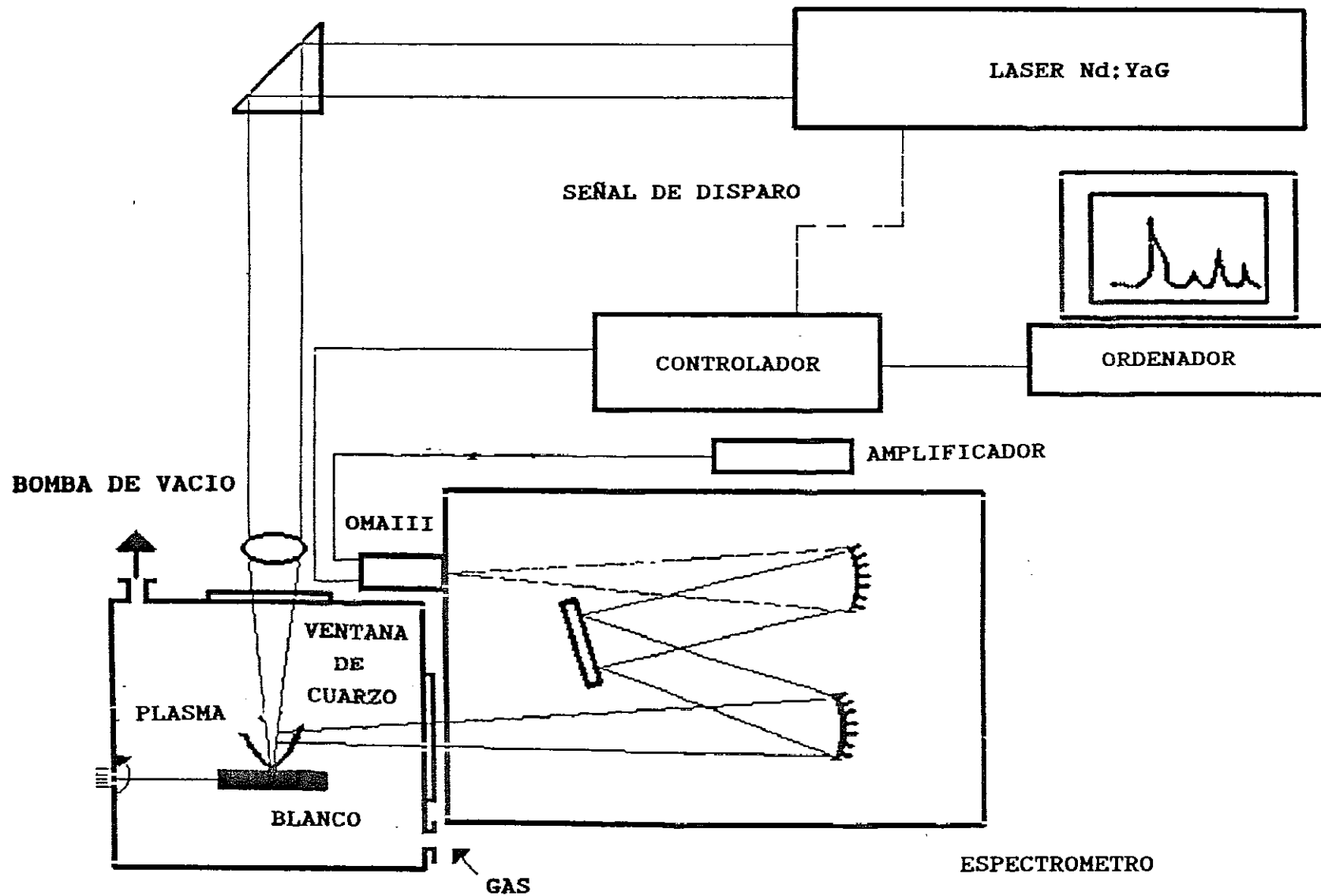


FIGURA II.4 Dispositivo experimental para la medida de probabilidades de transición en el margen (2000-7000) Å

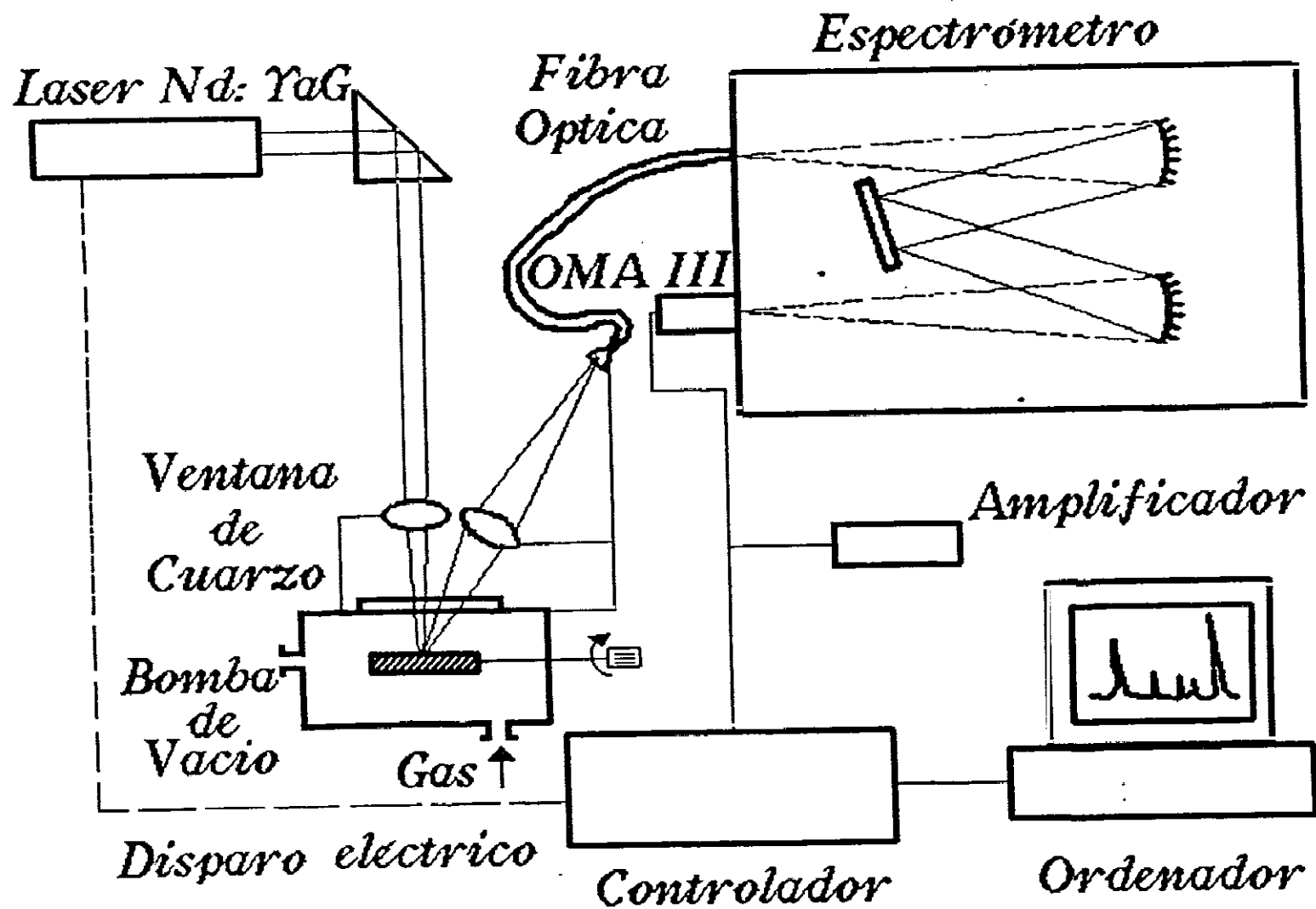


FIGURA II.5 Dispositivo experimental para la medida de probabilidades de transición en el margen (3500-7000) Å

El cátodo está constituido por un cilindro hueco de unos 5 mm de diámetro y el gas de llenado se encuentra encerrado a una presión fija de 1 Torr. El diseño, características y mejores condiciones de trabajo de este tipo de lámparas se puede ver en la ref.I.53.

Los plasmas generados por laser tienen una gran aplicación como fuentes espectroscópicas, debido a que pueden generarse con un blanco de cualquier material, obteniéndose átomos e iones excitados de los elementos que forman el blanco. Las temperaturas que se alcanzan en estos plasmas son mayores que en plasmas generados en descargas, por lo que son mejores emisores de líneas iónicas.

Ya hemos visto en el capítulo I que en lámparas de descarga en arco solo aparecen átomos neutros, caso del Talio apareciendo el Tl I, ya que las temperaturas del plasma generado en dichas descargas son muy bajas, del orden de 3000 K para las lámparas alimentadas con 1 A; en las lámparas de cátodo hueco aparecen los átomos y el primer ión, correspondientes a los elementos de que esté formado el cátodo y al gas de llenado. La temperatura de los plasmas generados en este tipo de lámparas son un poco más altas, del orden de 7000 K, cuando están alimentadas con corrientes de (3-7) mA, como las utilizadas en este trabajo.

Por lo tanto el plasma generado por laser es mejor emisor de líneas iónicas, y nos permite el estudio de especies altamente ionizadas de un elemento, aunque en este trabajo solo se han medido las probabilidades de transición correspondientes a líneas del primer ión, debido al margen de sensibilidad del detector disponible (OMAIII) cuyas características se describen más adelante.

Se han utilizado como blanco diferentes muestras: una de Plomo al 99,9 % de pureza, con el 0.1 % de Ca y Na como impurezas, y varias obtenidas de alear Plomo y Estaño a diferentes concentraciones. El Plomo utilizado ha sido del 99,9 % de pureza y el Estaño del 99.94 %, obteniéndose con éllas valores

de probabilidades de transición tanto para el Pb II como para el Pb I, pues utilizando aleaciones con muy poco Plomo , menos del 1 % en la proporción, se ha suprimido la autoabsorción de las líneas resonantes. También se da información sobre el Pb III, y sobre valores de otras magnitudes : temperaturas electrónicas y densidades de electrones, referentes a los distintos plasmas generados.

La formación de un plasma cuando se enfoca un laser de potencia sobre un blanco, y la evolución de dicho plasma una vez finalizado el impulso del laser, son fenómenos a tratar por separado, y han sido muy estudiados en los últimos años, refs.II.23 y II.24, siendo las teorías existentes de tipo cualitativo en su mayoría. El haz del laser enfocado sobre la superficie de dicho blanco produce un intenso calentamiento local dependiendo del poder absorbente de la superficie, con lo que la temperatura de dicha superficie se incrementa, y el material del blanco se funde en la zona irradiada evaporizándose.

Por encima de un cierto umbral, dependiendo de la longitud de onda de la luz y de las propiedades del material se producen electrones libres en el material irradiado, cuya formación todavía no está muy clara. Estos electrones libres absorben la energía luminosa del laser mediante el proceso de Bremsstrahlung inverso y colisionan con los átomos neutros presentes en la masa evaporizada, produciendo la ionización de otros átomos. Los electrones arrancados son también acelerados por interacción con la radiación, produciendo a su vez más iones en nuevas colisiones, proceso de ionización en cascada que conduce a un incremento de electrones y que se mantiene mientras el plasma formado es capaz de absorber la luz del laser.

Inicialmente, la emisión consiste en un intenso continuo debido a que la densidad de electrones es muy alta, emisión que tiene una distribución de cuerpo negro con una temperatura muy elevada; a medida que el plasma se va expansionando, aparece la emisión de líneas, que en un principio están ensanchadas por efecto Stark, debido a que la densidad de electrones es todavía alta.

La expansión del plasma afecta a su emisión, que se desplaza en la dirección de expansión, desplazamiento que varía según el medio en el que se ha generado el plasma. En este trabajo se ha utilizado como medio el aire y atmósfera de Argón a diferentes presiones; también se han realizado medidas en vacío.

El plasma generado en vacío ha sido generado con una muestra de Plomo(99.9 % de pureza) en el interior de la cámara, que se ha vaciado hasta una presión por debajo de los  $10^{-5}$  Torr; la expansión del plasma tiene lugar en la dirección de incidencia del haz laser, que en nuestro sistema experimental es perpendicular a la superficie de la muestra, expansión que es muy rápida (no se producen procesos de recombinación), mientras que en el plasma generado en atmósfera de Argón la expansión no es tan rápida, el plasma se frena y predominan los procesos de recombinación.

El plasma generado en aire lo ha sido en las mismas condiciones de potencia del laser, enfoque, etc... que en el caso del vacío.

Las características de la emisión (intensidades, ensanchamientos, etc ) dependen también del ambiente que rodea el plasma, que está determinado por la densidad de electrones y la temperatura existente en cada zona y tiempo, parámetros que van disminuyendo durante la expansión del plasma. Durante el proceso de formación las densidades de electrones son del orden de  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ , y las temperaturas de  $10^6$  K; en el periodo de máxima emisión de líneas la densidad de electrones tiene valores del orden de  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  y la temperatura varía entre los (7.000-10.000) K en la región ocupada por el átomo neutro, y entre los (10.000-17.000) K en la región ocupada por el primer ión, alcanzando los 25.000 K en la región más caliente del plasma. Los valores más altos de temperatura y densidad de electrones están en las zonas más interiores del plasma, donde se encuentran también las especies más ionizadas. En estas condiciones el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local, por lo que las poblaciones relativas de los niveles están



descritas por la distribución de Boltzmann y las densidades relativas de especies ionizadas satisfacen la ecuación de Saha; en ambos casos el equilibrio lo mantienen las frecuentes colisiones con los electrones, y la temperatura es la correspondiente a la distribución de Maxwell de velocidades, (ref.II.25).

En las figuras II.6, II.7, II.8 , II.9, II.10 y II.11 se presentan espectros registrados con el plasma obtenido en los distintos medios, y utilizando el dispositivo experimental representado en la figura II.4, donde se puede apreciar lo indicado anteriormente.

En la figura II.6 se presenta una parte de los espectros obtenidos en aire y a distintos tiempos: a  $0.1 \mu s$  aparece el continuo; a  $0.4-0.6 \mu s$  aparece la línea  $4386.46 \text{ \AA}$  del Pb II junto con la  $2203.38 \text{ \AA}$  del Pb II, apareciendo en segundo orden con un ensanchamiento Stark apreciable; la línea  $2170.0$  de Pb I a  $0.8 \mu s$  , también en segundo orden.

En la figura II.7 se presenta parte del espectro registrado a distintos tiempos con el plasma obtenido en vacío. En la figura II.8 con el plasma obtenido en atmósfera de Argón a (6, 12 y 24) Torr, y en la figura II.9 se presenta parte del espectro sacado a distintos tiempos con el plasma obtenido en atmósfera de Argón a 12 Torr donde aparece la línea  $3854.08 \text{ \AA}$  del Pb III junto con líneas del Argón ionizado, a tiempos cortos desapareciendo entre  $0.8-0.9 \mu s$  de retardo. Las especies altamente ionizadas del Plomo aparecen a tiempos muy cortos de retardo, el dispositivo experimental utilizado no tiene tanta resolución.

En la figura II.10 se muestra una sección del espectro obtenido con muestra de Plomo(99.9 % de pureza) en vacío y a distintos tiempos, que permite ver la aparición de líneas del Ca II y su evolución; y en la figura II.11 una sección de espectro obtenida con la muestra anterior en atmósfera de Argón a 6 Torr y a tres tiempos, donde aparecen dos líneas una de Ca II y la otra del Pb I.

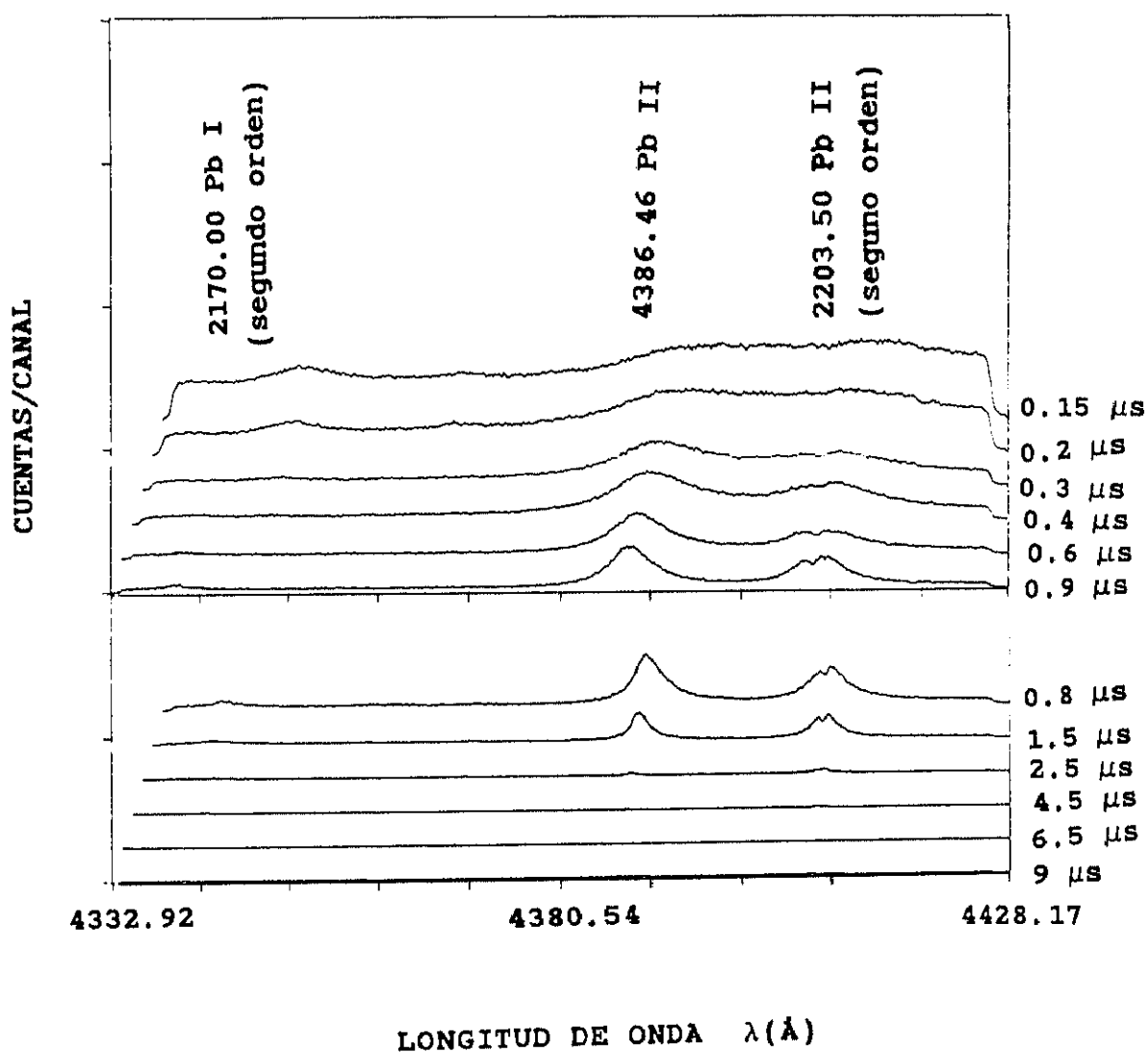


FIGURA II.6 Sección de espectro obtenido con muestra de Plomo (99.9 % de pureza), en aire a distintos tiempos utilizando el dispositivo experimental de la figura II.4

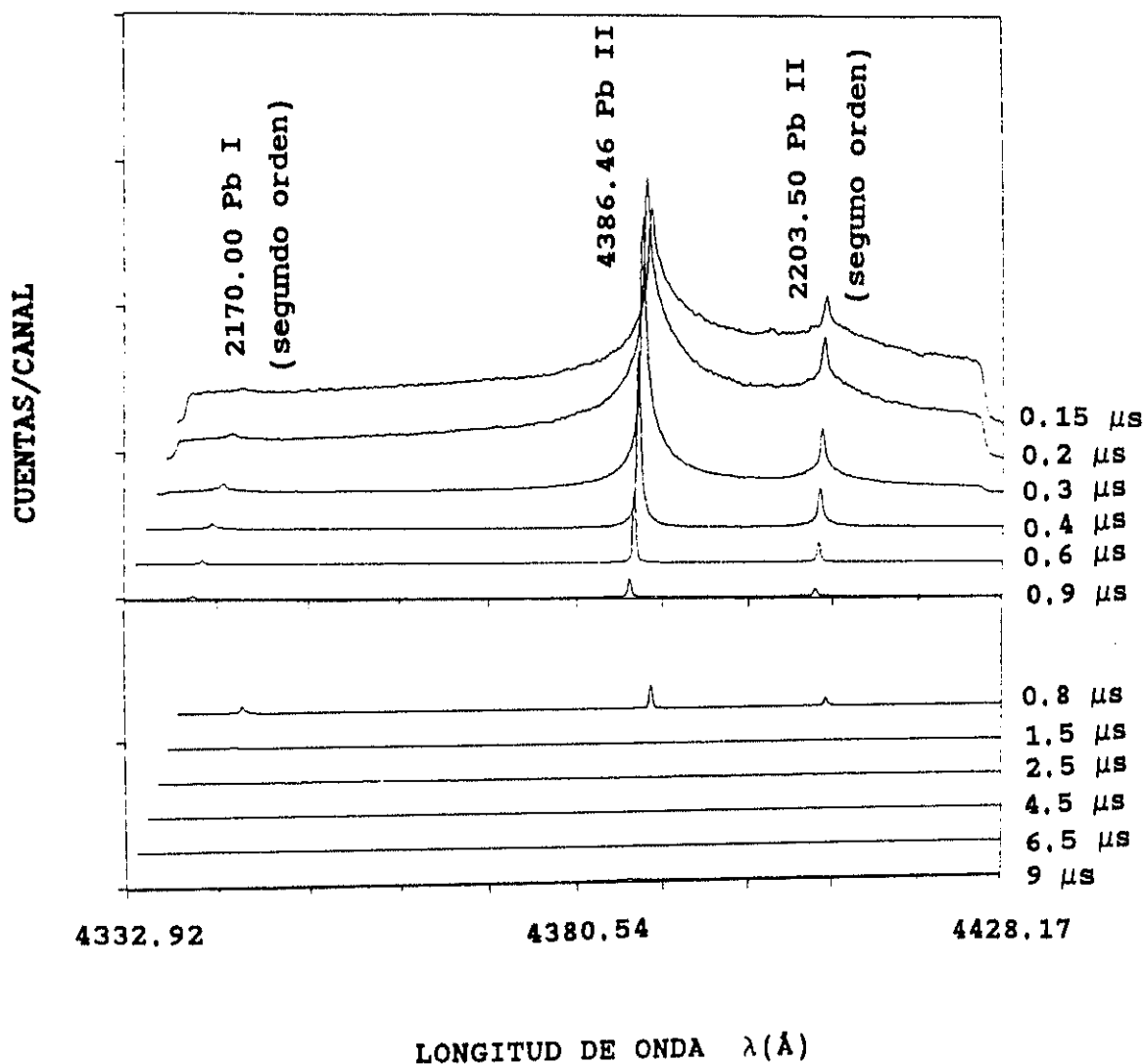


FIGURA II.7 Sección de espectro obtenido con muestra de Plomo (99.9 % de pureza) en vacío y a distintos tiempos

CUENTAS/CANAL

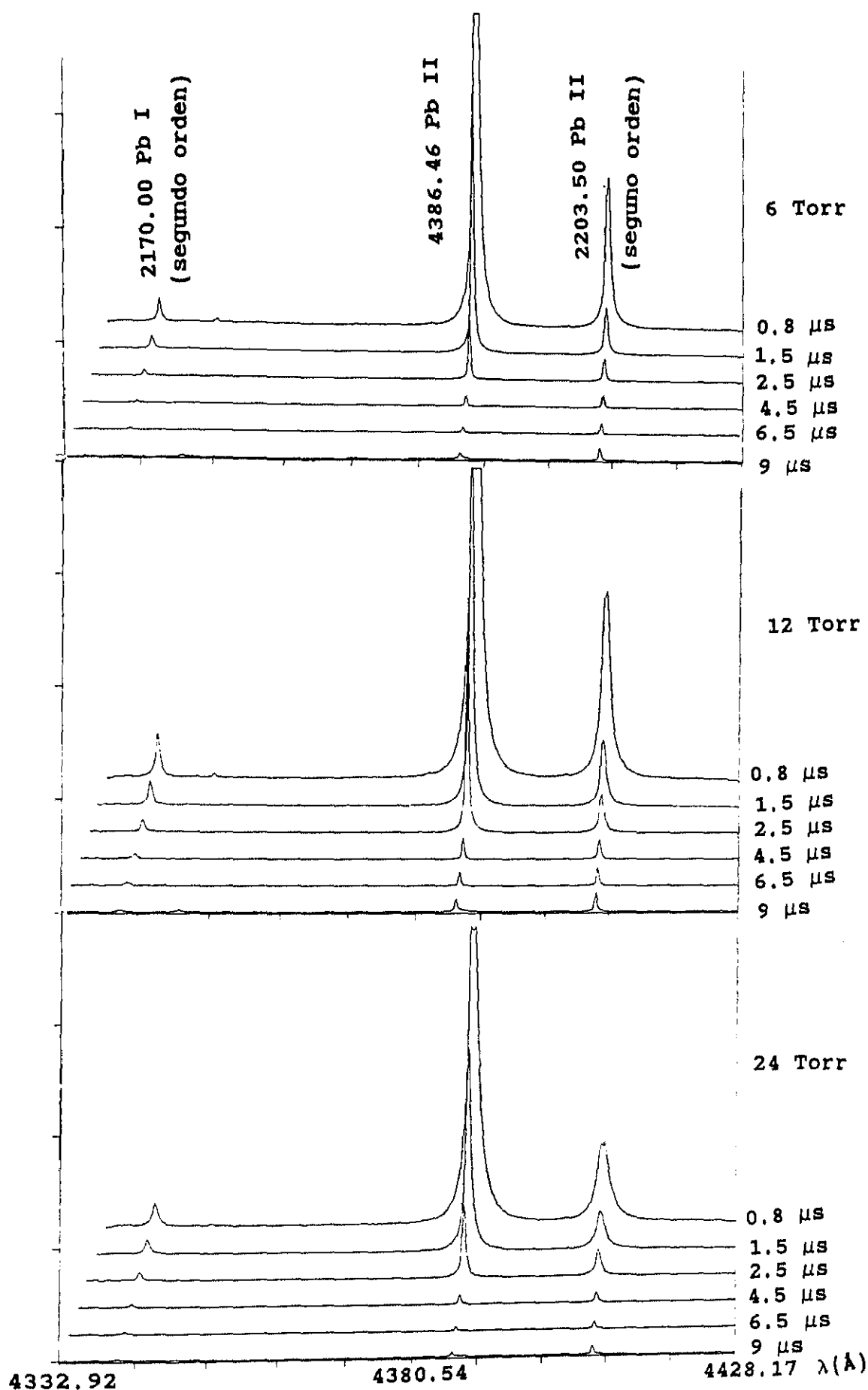


FIGURA II.8 Secciones de espectros obtenidas con muestra de Pb( al 99.9 %) en diferentes atmósferas de Argon (a 6, 12 y 24 Torr) y distintos retardos.

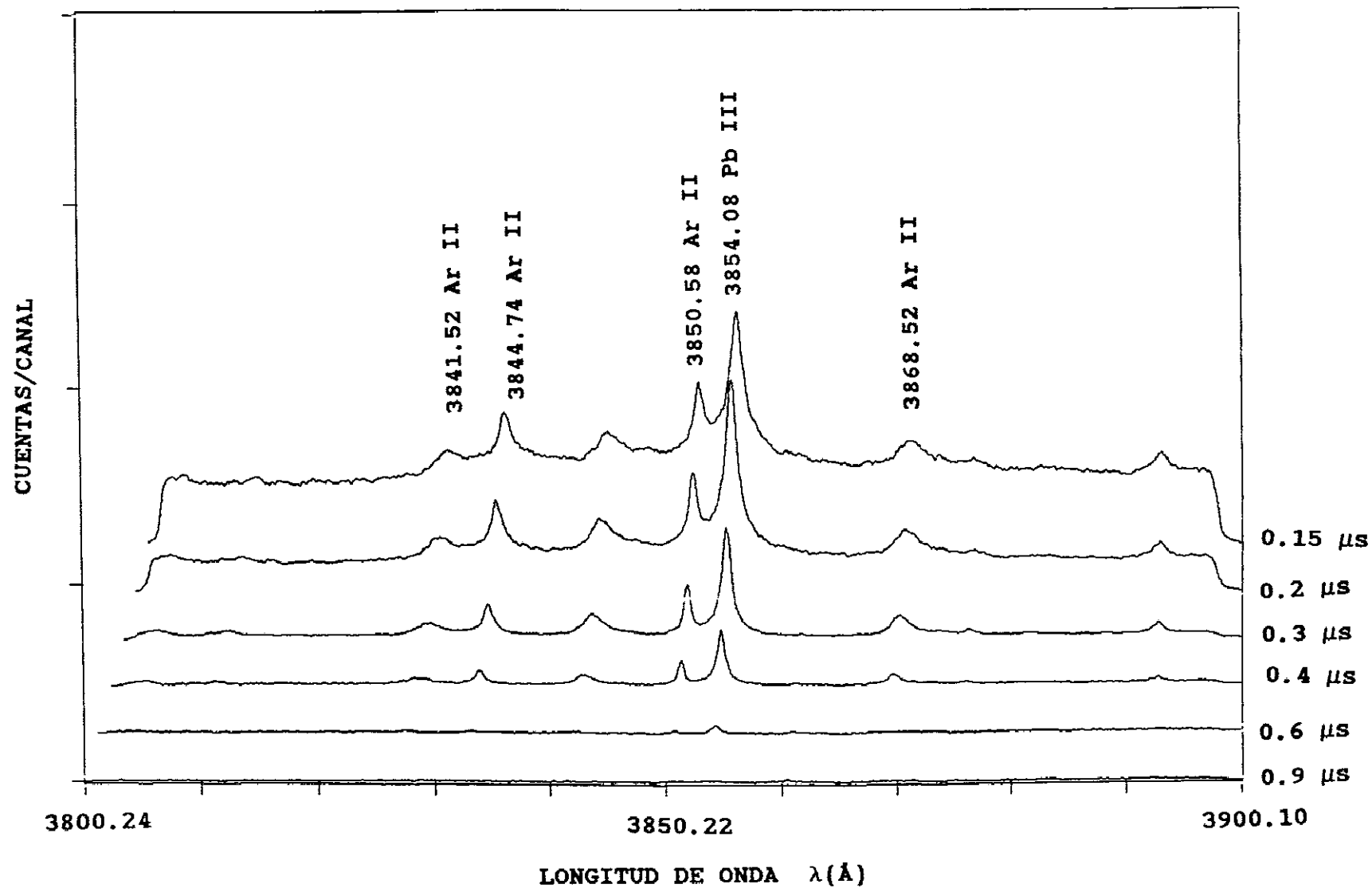


FIGURA II.9 Sección de espectro obtenido con muestra de Plomo al 99.9 % de pureza en atmósfera de Argón a 12 Torr y con diferentes retardos

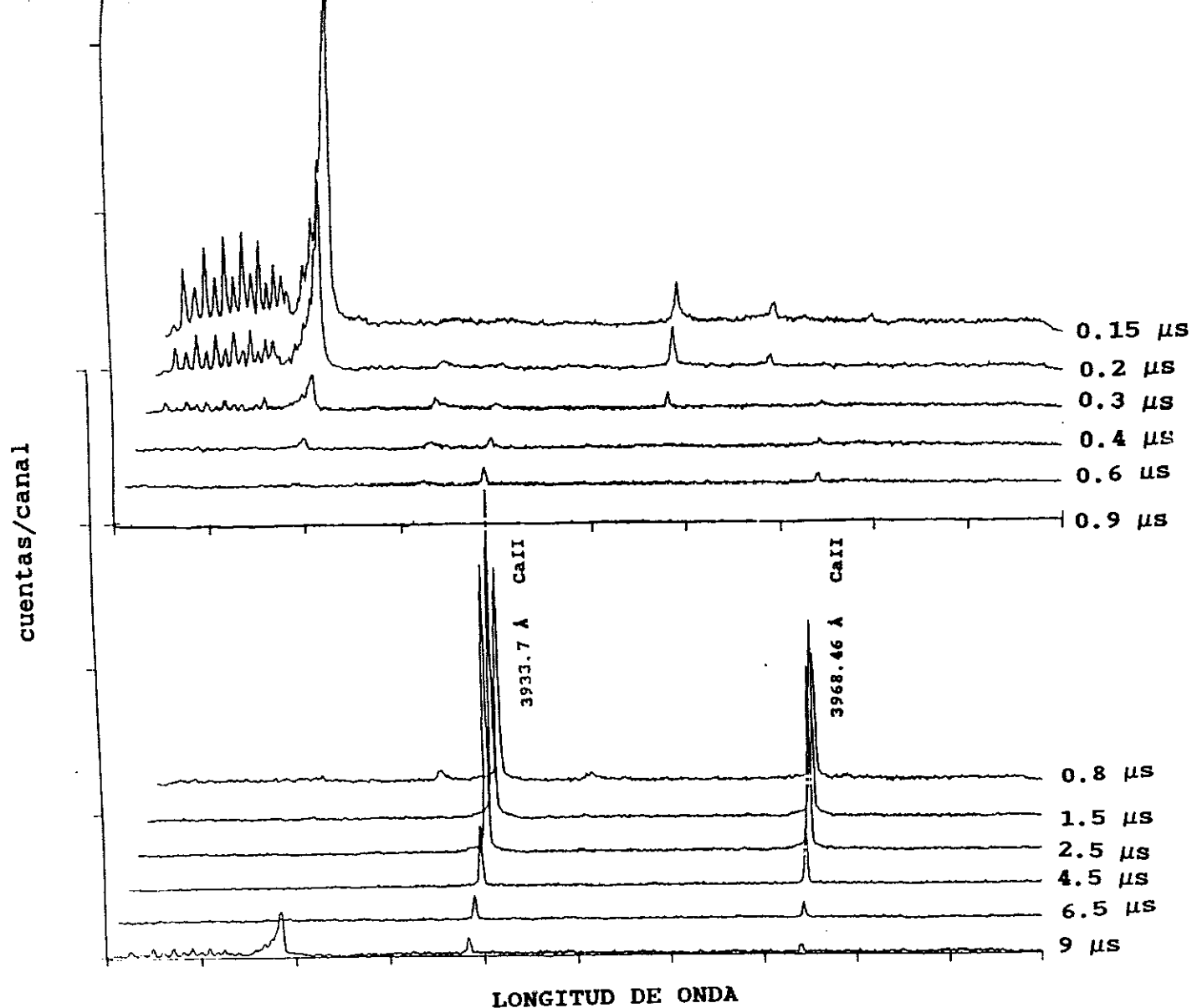


FIGURA II.10 Sección de espectro obtenido con muestra de Plomo al 99.9 % de pureza en vacío y a distintos tiempos, que permite ver la aparición de líneas del Ca II y su evolución

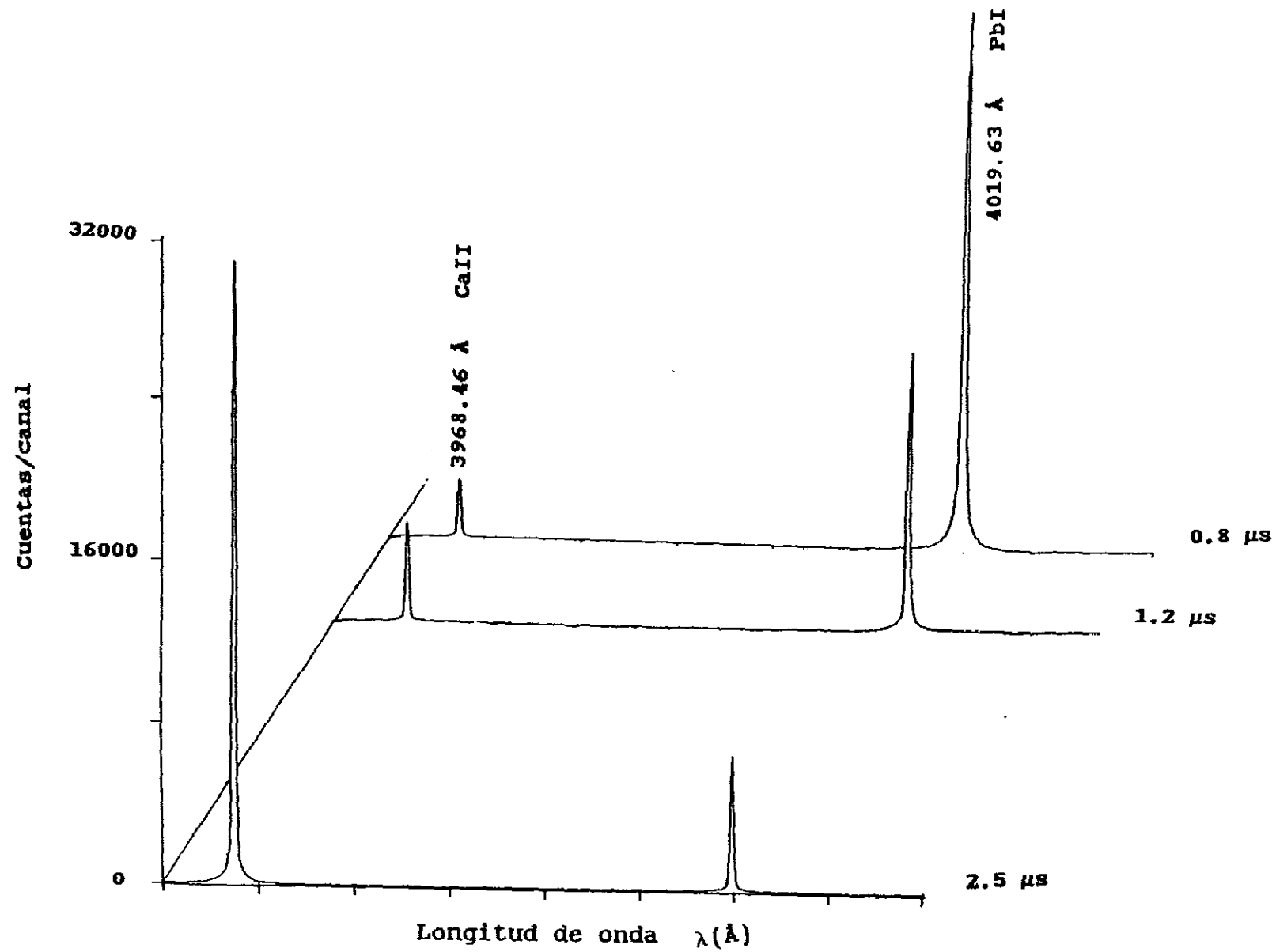


FIGURA II.11 Sección de espectro obtenido con muestra de Plomo al 99.9 % de pureza en atmósfera de Argón a 6 Torr y a tres tiempos, donde aparecen una línea del Ca II y otra del Pb I

Después de varias pruebas se dedujo que para obtener información acerca de las magnitudes en estudio debe elegirse previamente la zona del plasma donde la intensidad de las líneas es mayor, haciendo un barrido de recogida de luz tanto en sentido horizontal como en vertical a través de dicho plasma; se elige una atmósfera de Argón a 6 Torr de presión, ya que en vacío solo podría estudiarse prácticamente el Pb I y con un retardo de 2.5  $\mu$ s. En este tiempo de retardo aparecen tanto las líneas del Pb II, como las del Pb I y las del Ca II, impureza, en buenas condiciones de estudio. El Ca II permite comprobar resultados obtenidos, ya que esta especie está más estudiada en la bibliografía.

El laser empleado para producir el plasma es un laser pulsado de Nd:Yag con Q-switch de la casa Quantel, modelo YG585. El haz laser se genera en un oscilador que proporciona impulsos en el rango de (100-300) mJ con 8 ns de duración; en este trabajo han sido de 275 mJ, y consiguientemente la potencia es 34.4 Mw. La longitud de onda es 1064 nm, y la frecuencia de repetición máxima es 20 Hz.

Para seleccionar las longitudes de onda se han empleado dos espectrómetros de tipo Ebert:

Para el dispositivo experimental (I) el monocromador tipo Czerny-Turner (2000-7500) Å cuyas características ya han sido indicadas anteriormente, página 87. Para el dispositivo experimental (II) el monocromador tipo Czerny-Turner (1900-7000) Å de 1 m de distancia focal, con una red holográfica plana de 2400 trazas/mm y cuya resolución en primer orden, para una rendija de 50  $\mu$ , es de 0.3 Å que corresponde a 3 canales, resolución difícil de conseguir debido a que la resolución de un espectrómetro queda limitada al utilizar un analizador óptico multicanal en lugar de la rendija de salida. Ello se debe a que la luz, aún con una elevada monocromaticidad, que incide en un pixel, siempre produce una cierta señal en los pixels contiguos. Este hecho se comprueba observando que al reducir la anchura de la rendija de entrada, la resolución mejora hasta una cierta anchura (unos 40  $\mu$ m en nuestro caso) a partir de la cual



permanece invariable.

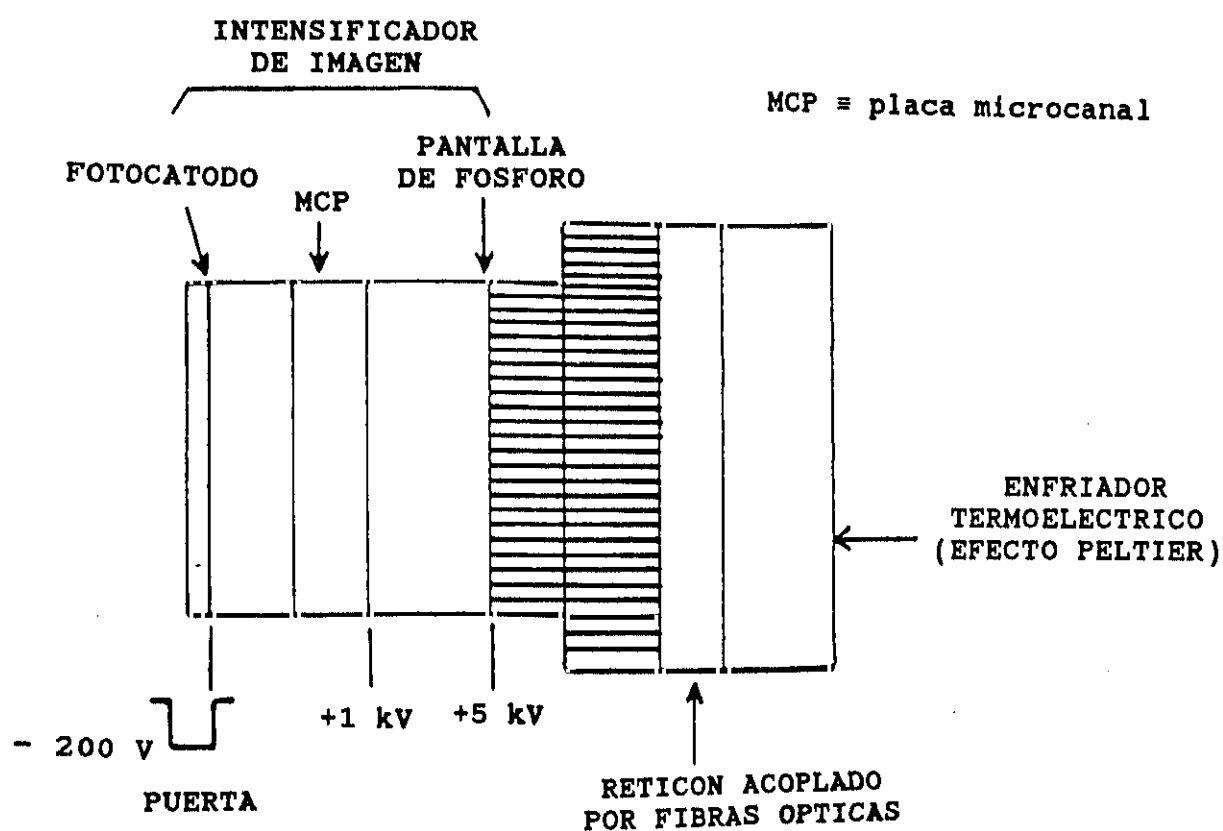
Se han utilizado dos detectores diferentes dependiendo del dispositivo experimental empleado.

Para el dispositivo experimental (I) el detector empleado ha sido un fotomultiplicador EMI 9558QB de características ya descritas , página 87.

Para el dispositivo experimental (II) se ha utilizado un detector de luz que está incorporado en un Analizador Optico Multicanal, siendo el empleado en este trabajo un OMAIII fabricado por EG&G PARC, modelo 1421 BHQ. Se trata de un sistema completo que comprende el detector de luz y un equipo asociado, consistente en un generador y amplificador de impulsos de puerta, un controlador del detector y una interfase que comunica el detector con un ordenador, que almacena temporalmente los espectros. Este sistema posee una alta eficiencia cuántica, con un valor máximo de 0.21 cuentas/fotón en 3000 Å, y un valor de 0.14 cuentas/fotón en 5500 Å. El margen espectral se extiende desde por debajo de los 1800 Å hasta por encima de los 9000 Å; tiene resolución temporal, con una duración mínima de la ventana de tiempo de 100 ns.

El detector consiste en placas microcanales intensificadoras, seguidas de una fila de 1024 fotodiodos de silicio de 25  $\mu\text{m}$  de anchura y 25 mm de longitud situados cada 25  $\mu\text{m}$ ; la altura total del dispositivo es 25.6 mm. El intensificador de imagen tiene 25 mm de diámetro, y por lo tanto son 1000 fotodiodos del reticón los utilizables( ver figura II.12).

El intensificador incorpora un fotocátodo de cuarzo en el que al incidir los fotones se emiten electrones, que son acelerados mediante el potencial que hay entre el fotocátodo y la entrada de la placa microcanal o intensificadora; esta placa se compone de un conjunto de tubos de vidrio cuyas paredes son parcialmente conductoras con una diferencia de potencial de 700 V entre sus extremos. Al entrar los electrones en dichos microcanales son acelerados y colisionan con sus paredes, dando



**FIGURA II.12** Elementos del detector del analizador óptico multicanal

lugar a la emisión de electrones secundarios y provocando así la multiplicación electrónica. Los electrones procedentes de la placa microcanal son acelerados por una diferencia de potencial de 5 KV hacia una pantalla de fósforo donde colisionan, dando lugar de nuevo a la emisión de fotones. La luz emitida es llevada mediante un mazo de fibra ópticas al conjunto de fotodiodos lineales de silicio.

La exposición, y posterior lectura de la respuesta de los fotodiodos, se realiza de la forma siguiente: los fotodiodos están polarizados negativamente, de forma que actúan como condensadores cargados. Al incidir sobre ellos luz procedente del intensificador de imagen durante la exposición, se produce una corriente de electrones y huecos que descarga en parte la capacidad proporcionalmente al número de fotones recibidos.

Las 1024 señales en serie, proporcionales al número de fotones recibidos por los fotodiodos, son amplificadas y digitalizadas por un convertidor analógico digital cuya salida se lleva a un ordenador donde los datos son almacenados para un posterior análisis. El tiempo de duración del proceso de lectura de cada uno de los fotodiodos es  $16 \mu s$  y el tiempo total de lectura o barrido de todo el dispositivo de fotodiodos es 16.63 ms.

El detector está equipado con un refrigerador termoeléctrico("Efecto Peltier") para disminuir la corriente de oscuridad. La posible condensación de vapor de agua en los fotodiodos, con el consiguiente empeoramiento de la relación señal-ruido, se evita al hacer circular por el detector nitrógeno seco a la presión de 1 atm.

Es el controlador del detector el que prepara las señales procedentes del detector y los lleva a un convertidor analógico-digital de 14 bits. Las señales analógicas son convertidas en digitales, con un valor máximo de 16384 cuentas por canal y por espectro. El sistema ofrece la posibilidad de acumular los datos de varios espectros y se encarga también de controlar la secuencia de lectura del dispositivo de fotodiodos.

La interfase entre el detector y el ordenador consta de un sistema de adquisición de datos controlado por un microprocesador 68000 con 128 K de memoria ROM y 32 K de RAM que recoge, almacena y procesa los espectros digitales procedentes del controlador, antes de enviarlo a un ordenador a través de una interfase en paralelo IEEE-488 GPIB.

El generador de impulsos de puerta proporciona los impulsos TTL de puerta, que producen la apertura del intensificador de imagen después de ser ampliadas éstas; este módulo produce a su salida una señal cuadrada cuya anchura va a ser el tiempo que el detector permanece abierto recogiendo luz. La duración de estos impulsos, y su retardo respecto a una señal de disparo, se determinan por software desde el ordenador. La señal de disparo puede ser interna(para fuentes continuas) o externas, y en este último caso puede ser una señal eléctrica o bien una señal luminosa.

La amplitud de los impulsos de puerta está específicamente diseñada para generar las señales que permitan controlar la apertura del detector, que se coloca junto al detector, aceptando los impulsos TTL de puerta del generador y proporcionando impulsos de salida negativos de 200 V y de la misma anchura, que aceleran a los electrones emitidos por el fotocátodo del intensificador, produciendo la apertura de éste. El detector puede trabajar de este modo pulsado, y también es posible hacer que permanezca abierto de forma continua durante el proceso de trabajo.

El ordenador almacena finalmente los espectros enviados por la interfase, y permite utilizar programas para el análisis y tratamiento de los espectros.

Para fijar las condiciones del experimento se ha utilizado un programa (llamado programa de diseño de adquisición de datos, DAD) que permite fijar: el número de espectros a almacenar, lecturas acumuladas en cada uno, las ventanas temporales, etc.

A continuación se muestran dos de los programas utilizados en este trabajo para resumir brevemente el proceso de funcionamiento.

```
'TOMA 6 ESPECTROS A DISTINTOS TIEMPOS EN EL INTERVALO 0-1  $\mu$ s
CLR.ALL;CRM      'BORRA TODAS MEMORIAS Y AREA DE COMANDOS
FREQ 50;XS;SC    '50HZ RED; EXT SYNCRO: SOURC.COMP(INTEGRADA)
MEM 1;J6         'COMENZAR EN MEM 1;MEM. USADAS= 6
4ON/OFF 1;FPW 2E-7 'AMPLIF ON;GATE.2  $\mu$ s
DAD
  DP 1;MEM 1      'DOBLE PRECISION;COMIENZA EN MEM. 1
  SET 0
'LECTURAS PREVIAS IGNORADAS CON RETARDO A .1  $\mu$ s
  SET.DLY 1E-7;DO 4;IGN;TOUT;IGN;LOOP
'LECTURAS VALIDAS: SUMA SEÑAL(DISP.LASER) Y RESTA
FONDO(DISP.SOFTWARE.TOUT)'
'CADA RENGLON ES SUMA DE 20 ESPECTROS A UN TIEMPO, Y EN UNA
MEMORIA'
  SET.DLY 9.0E-7;DO 4;ADD;TOUT;SUB;LOOP;INC.MEM
  SET.DLY 6.0E-7;DO 4;ADD;TOUT;SUB;LOOP;INC.MEM
  SET.DLY 4.0E-7;DO 4;ADD;TOUT;SUB;LOOP;INC.MEM
  SET.DLY 3.0E-7;DO 4;ADD;TOUT;SUB;LOOP;INC.MEM
  SET.DLY 2.0E-7;DO 4;ADD;TOUT;SUB;LOOP;INC.MEM
  SET.DLY 1.5E-7;DO 4;ADD;TOUT;SUB;LOOP
  CLR 0
EXIT
```

-----

```
'TOMA 1 ESPECTRO A 2.6  $\mu$ s
CLR.ALL;CRM      'BORRA TODAS MEMORIAS Y AREA DE COMANDOS
FREQ 50;XS;SC    '50HZ RED; EXT SYNCRO: SOURC.COMP(INTEGRADA)
MEM 1;J1         'COMENZAR EN MEM 1;MEM. USADAS= 1
4ON/OFF 1;FPW 1E-6 'AMPLIF ON;GATE.1  $\mu$ s
DAD
  DP 1;MEM 1      'DOBLE PRECISION;COMIENZA EN MEM.1
  SET 0
'LECTURAS PERVIAS IGNORADAS CON RETARDO A .1  $\mu$ s
  SET.DLY 1E-7;DO 2;IGN;TOUT;IGN;LOOP
```

'LECTURAS VALIDAS: SUMA SEÑAL (DISP.LASER) Y RESTA FONDO (DISP.SOFTWARE.TOUT)'

'CADA RENGLON ES SUMA DE 20 ESPECTROS A UN TIEMPO, Y EN UNA MEMORIA'

SET.DLY 2.5E-6;DO 20:ADD;TOUT;SUB;LOOP

CLR 0

EXIT

Las instrucciones que se le dan a la interfase son:

1- Se transmite la orden de borrar las 6 memorias disponibles en doble precisión y áreas de comandos.

2- Indica la frecuencia de la red y que será disparado externamente.

3- De las 6 memorias disponibles el comando J6 indica que se utilizan todas; en cambio en el segundo DAD J1 indica que se utilizará una.

4- 40N/OFF 1;FPW 2E-7 indica que el tiempo de apertura del detector es 0.2  $\mu$ s (ventana de 200 ns). El generador de impulso de apertura da como salida una señal de duración y de nivel TTL. La señal se lleva al amplificador de impulsos que da a su vez una señal de 0.2  $\mu$ s de duración y de -200 V de amplitud, que es llevado al detector de modo que actúa como apertura del intensificador. El tiempo que transcurre desde el disparo del láser hasta el instante de apertura del intensificador de 0.1, 0.3, 0.4, 0.6 y 0.9  $\mu$ s.

5- Se le da instrucciones de comenzar a almacenar datos en la memoria 1(MEM 1).

6- Se ignoran los 4 primeros disparos del laser con el fin de limpiar la superficie de la muestra, es decir DO 4 (bucle de instrucciones para lectura).

7- En la siguiente instrucción se ordena la adquisición de datos imponiendo el retardo 0.1,...,0.9  $\mu$ s para cada espectro. Cuando finaliza el disparo del laser, se produce un disparo interno(TOUT) que provoca que se repita todo el proceso, pero recogiendo únicamente la luz de fondo, que se restará a los datos obtenidos primeramente con el disparo del laser (SUB), y el resultado se almacenará en memoria, obteniendo 6 espectros que nos dan información sobre el plasma a los 0.1  $\mu$ s,..., 0.9  $\mu$ s de su formación.

Después de realizar varias pruebas, utilizando la muestra de plomo al 99.9 % de pureza y en atmósfera de Argón a 6 Torr, se llegó a la conclusión de que las mejores condiciones de trabajo se obtienen con dos disparos primeros de limpieza y 20 después de acumulación y un retardo de 2.5  $\mu$ s. Estas condiciones están incluidas en el DAD que se presenta en segundo lugar, con el que se han registrado todos los espectros para obtener las probabilidades de transición tanto para el Pb I como para el Pb II. En estas condiciones ya no hay Ar II, queda algo de Ar I que no interfiere con las líneas de las especies estudiadas, y aparece el Ca II lo suficiente intenso como para tener líneas con las que poder medir la temperatura del plasma.

#### II.6.2.2 Calibración

##### Dispositivo experimental (I)

La determinación de la eficiencia del sistema espectrométrico completo en el margen de 2000 a 7300 Å (fotomultiplicador EMI 9558QB, monocromador Czerny-Turner) ya se ha descrito en el apartado I.7.1.3.

Algunas de las líneas de emisión fueron obtenidas en segundo orden con el fin de evitar mezclas entre otras líneas del gas de llenado de la lámpara de emisión (Ne), y resolverlas mejor. Para ello ha sido necesario obtener la eficiencia del sistema en segundo orden utilizando las lámparas ya mencionadas (apartado I.7.1.3) anteriormente; para eliminar la luz de primer orden se utilizó un filtro. En la figura II.13 puede verse la curva de eficiencia obtenida para las distintas longitudes de onda en segundo orden, donde el error experimental estimado es menor del 5 % en el peor de los casos.

En la figura II.14 se presenta una parte del espectro obtenido con este sistema, en el que aparecen las líneas de segundo orden junto con las de primer orden; también las líneas de segundo orden, suprimiendo mediante filtro las de primer orden correspondientes, y por último las de primer orden suprimiendo

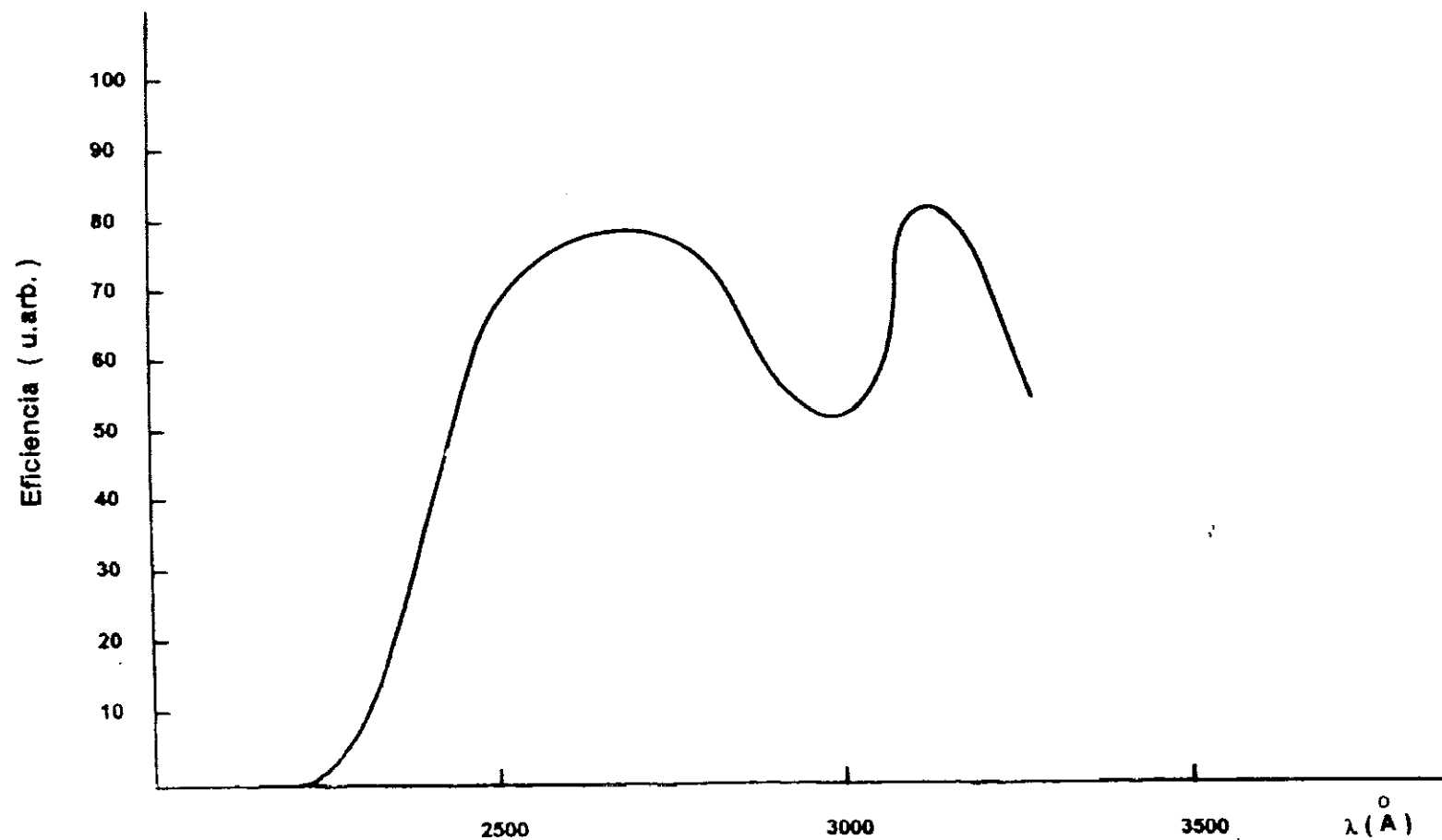


FIGURA II.13 Eficiencia del sistema experimental con monocromador Czerny-Turner de 1.20 m y fotomultiplicador EMI 9558QB en segundos órdenes



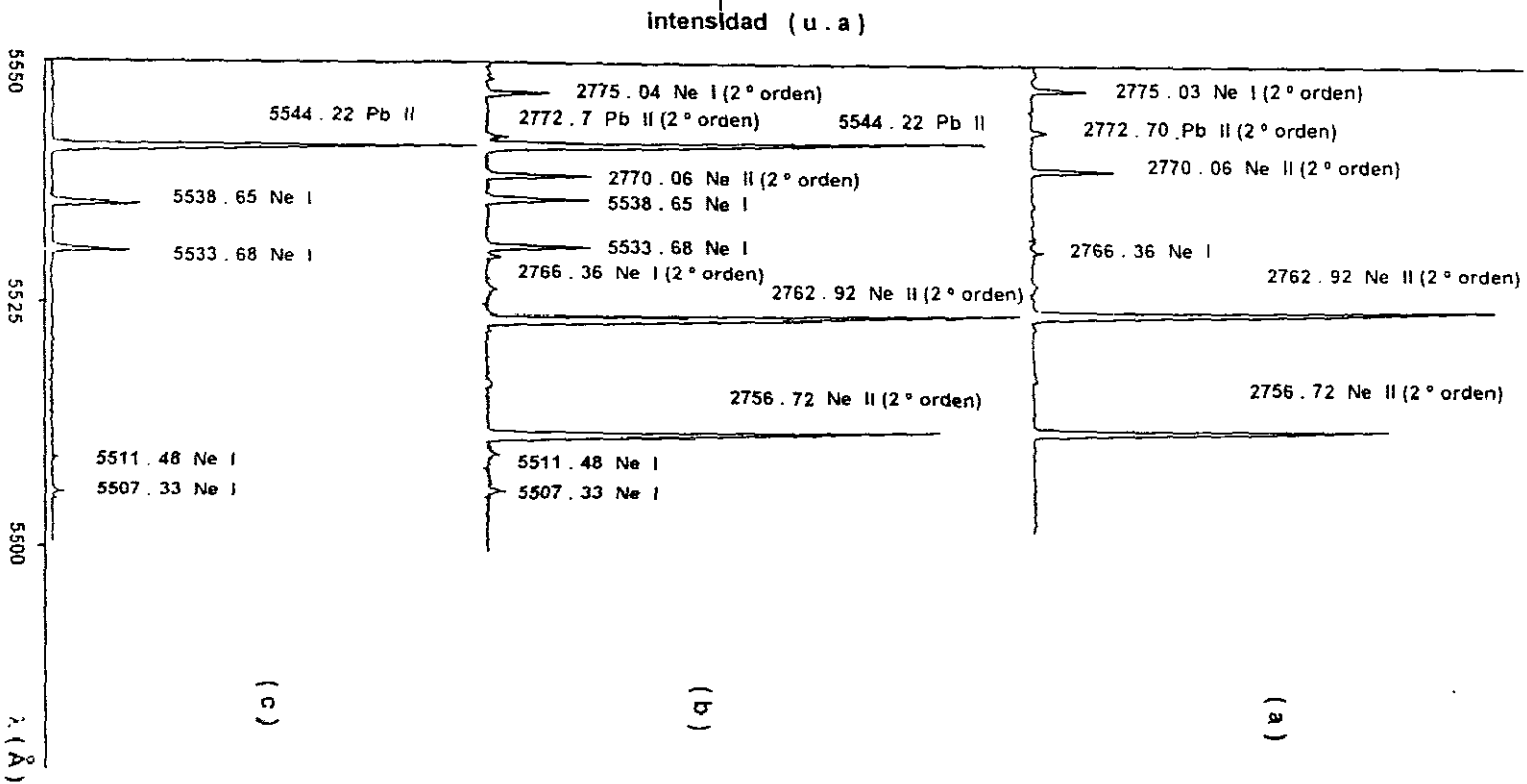


FIGURA II.14 Sección del espectro de Pb I obtenido con el

dispositivo experimental (I):

a: con filtro para dejar solo segundos órdenes

b: sin filtro y

c: con filtro para suprimir segundos órdenes

las de segundo orden; en la figura II.15 se muestra la curva de transmitancia utilizada para dejar pasar solo segundos órdenes, y en la figura II.16 la curva de transmitancia para eliminar dichos segundos órdenes.

### Dispositivo experimental (II)

Como ya hemos dicho, la luz del plasma es directamente recogida por la rendija del monocromador o bien llevada por medio de una fibra óptica hasta dicha rendija de entrada.

La luz dispersada es detectada por el analizador óptico multicanal instalado en la salida del espectrómetro. La dispersión lineal teórica para ángulos de dispersión pequeños viene dada por (ref.II. 25):

$$\frac{dl}{d\lambda} = f \frac{d\theta}{d\lambda} \approx f \frac{n}{d} \quad [\text{II.4}]$$

donde  $f$  es la distancia focal,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $d$  es la distancia entre las trazas de la red y  $n$  es el orden de difracción. Con los datos de nuestro espectrómetro, se obtiene aplicando esta fórmula un valor para la dispersión recíproca en primer orden

$$\frac{d\lambda}{dl} = 4.17 \text{ Å/mm}$$

Teniendo en cuenta que la anchura de cada uno de los 1024 fotodiodos del OMA es  $25 \mu\text{m}$ , el margen de longitudes de onda integrado por cada fotodiodo es aproximadamente de  $0.1 \text{ Å/canal}$  y la banda espectral detectada por el dispositivo, de unos  $100 \text{ Å}$ . Los valores reales dependen del ángulo de dispersión y por tanto de la longitud de onda, y varían en nuestro caso desde  $0.1041 \text{ Å/canal}$  para  $1900 \text{ Å}$  hasta  $0.0588 \text{ Å/canal}$  para  $7000 \text{ Å}$ , siendo la relación de dispersión para este sistema

$$\rho(\lambda) \approx 0.10725 \left( 1 - \left( \frac{\lambda_{\text{central}}}{8333.33} \right) \right)^{1/2} \text{ Å/canal}$$

Para obtener la eficiencia se han utilizado las dos lámparas anteriores de emisiones conocidas, de Deuterio y de Tungsteno. En la zona de solapamiento el acuerdo entre las dos

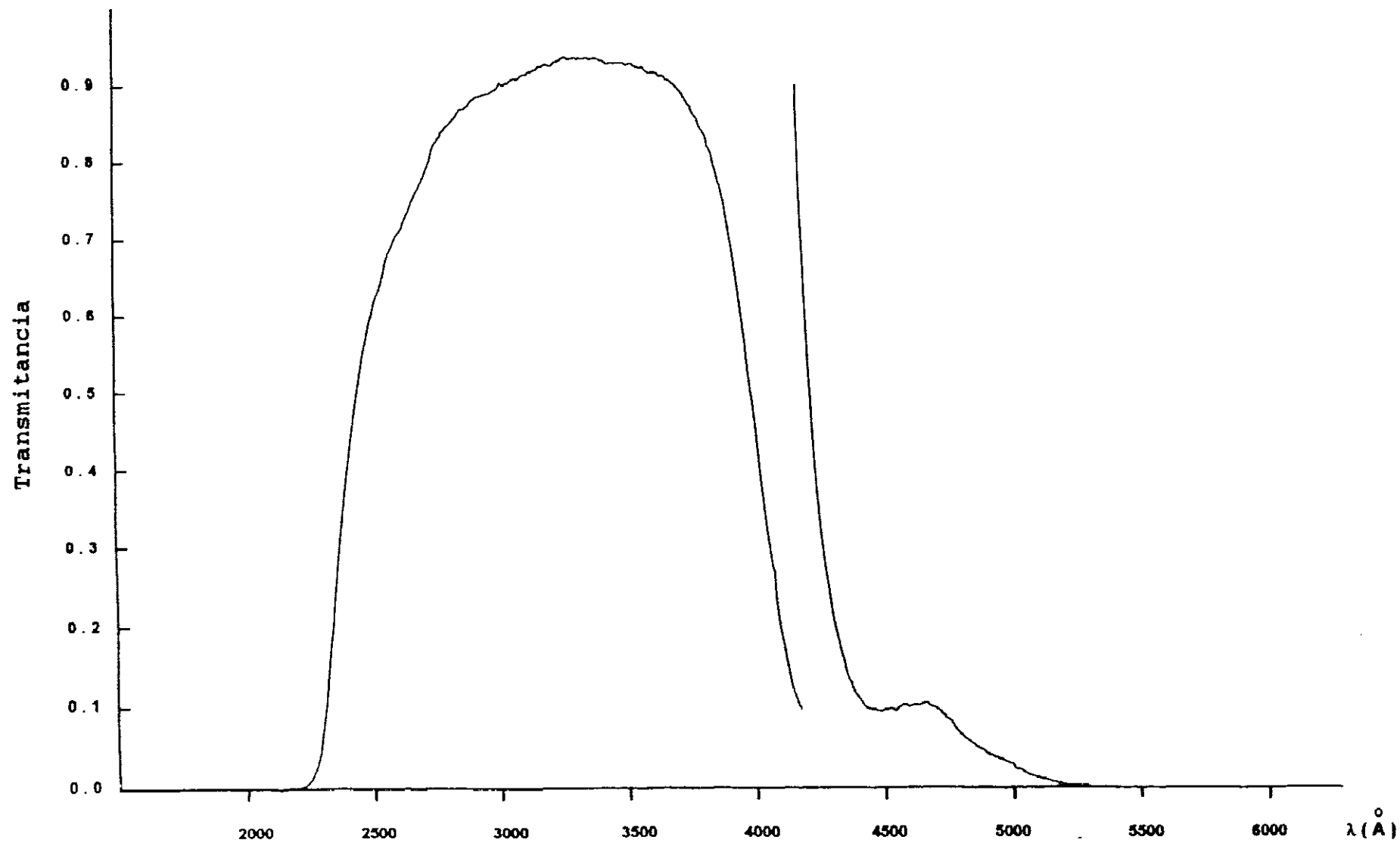


FIGURA II.15 Transmitancia del filtro utilizado para dejar pasar solo segundos órdenes

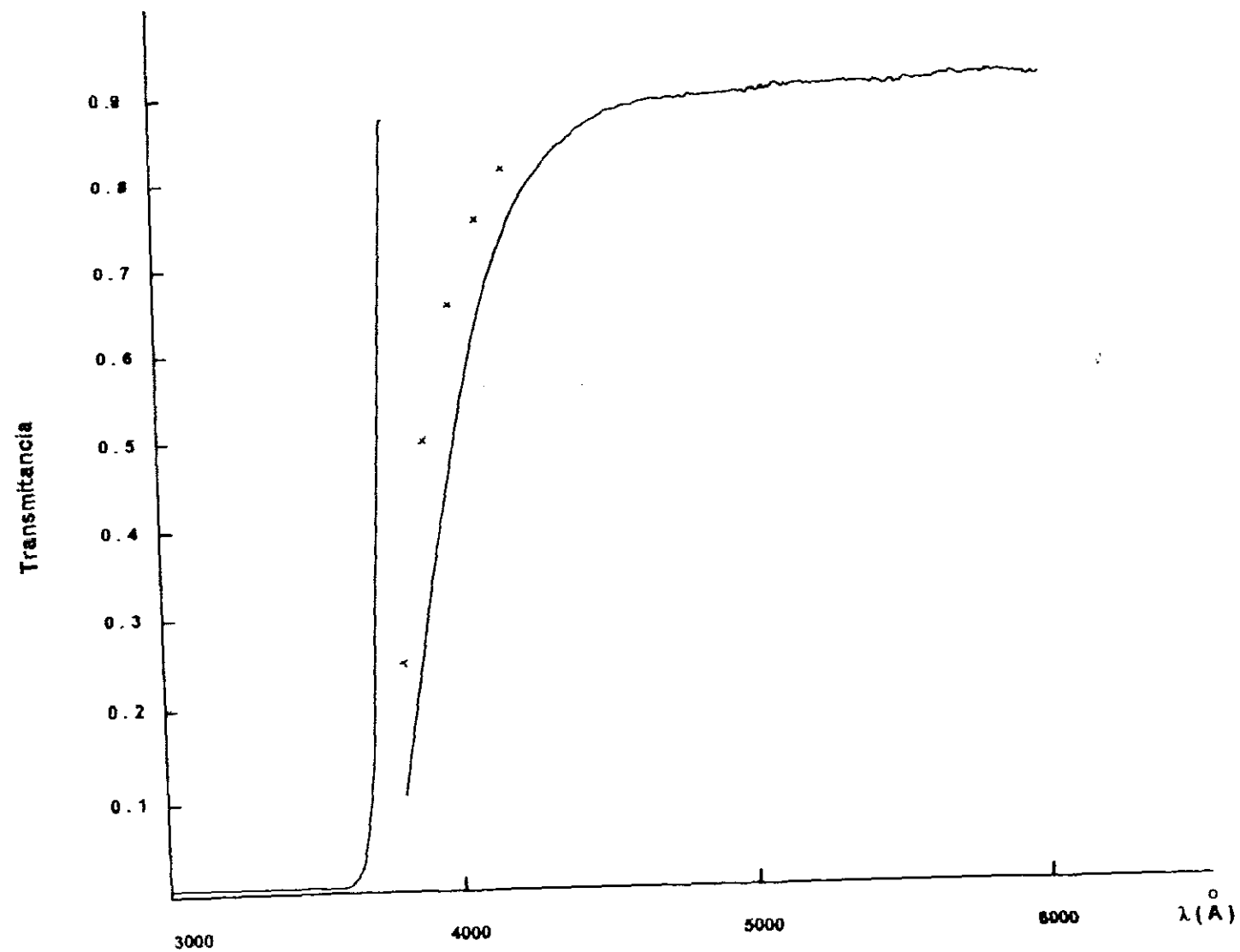


FIGURA II.16 Transmitancia del filtro con corte en 3800 Å para eliminar segundos órdenes

lámparas ha sido bueno; en el caso de la lámpara de Tungsteno a partir de los 6000 Å se ha interpuesto un filtro para eliminar segundos órdenes.

La curva de eficiencia espectral del sistema espectrométrico-OMA para el caso en que la luz procedente del plasma sea recogida directamente por la rendija de entrada del monocromador se muestra en la figura II.17. Esta curva concuerda con la que se muestra en la figura II.18, que es la obtenida para el caso en que la luz procedente del plasma ha sido recogida por la fibra óptica y llevada a la rendija de entrada del monocromador.

Estas curvas se han obtenido mediante la relación:

$$E(\lambda) = \frac{N_0(\lambda)}{R(\lambda) - \rho(\lambda)}$$

donde  $N_0(\lambda)$  es el número de cuentas de los 10 canales centrales del reticón,  $R(\lambda)$  es la radiancia espectral de las lámparas de Tungsteno y Deuterio respectivamente, y  $\rho(\lambda)$  es la relación de dispersión.

La curva de eficiencia así obtenida determina la respuesta del canal central del dispositivo de fotodiodos, aunque la respuesta que tienen los distintos canales no se puede considerar totalmente plana ( ver en la figura II.19 la respuesta de los 1024 canales del detector); el error debido al medir las intensidades de línea sería despreciable frente al propio error estadístico al reproducir los espectros. Esto se comprueba fácilmente registrando el espectro de una misma línea, centrada en distintas posiciones de la banda espectral detectada por el dispositivo de fotodiodos.

## II.7 INTENSIDADES DE LINEAS

La determinación experimental de las probabilidades de transición, se ha realizado a partir de la medida directa de las intensidades de las líneas espectrales.

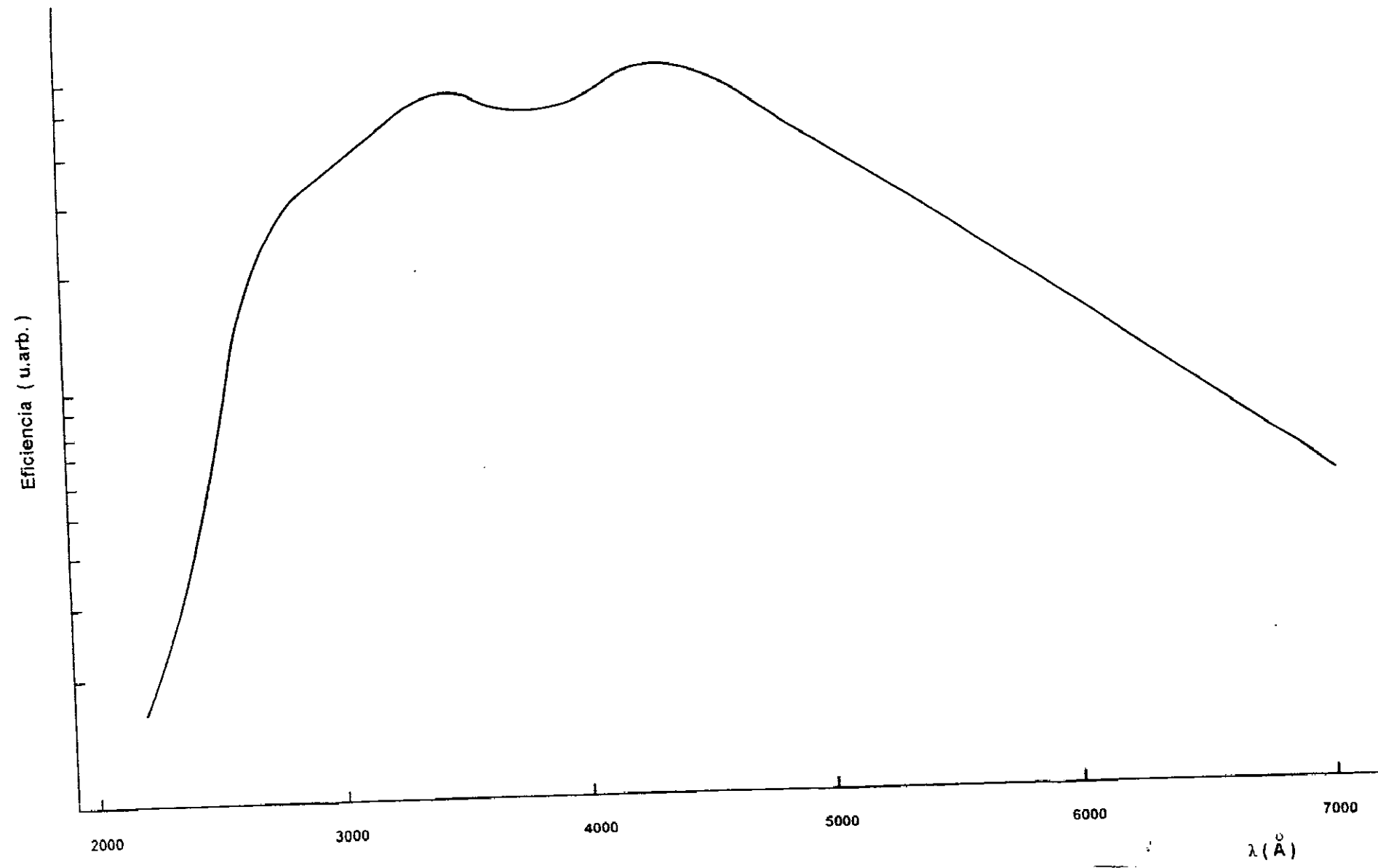


FIGURA II.17 Eficiencia del sistema experimental (II): luz recogida directamente por la rendija de entrada del monocromador

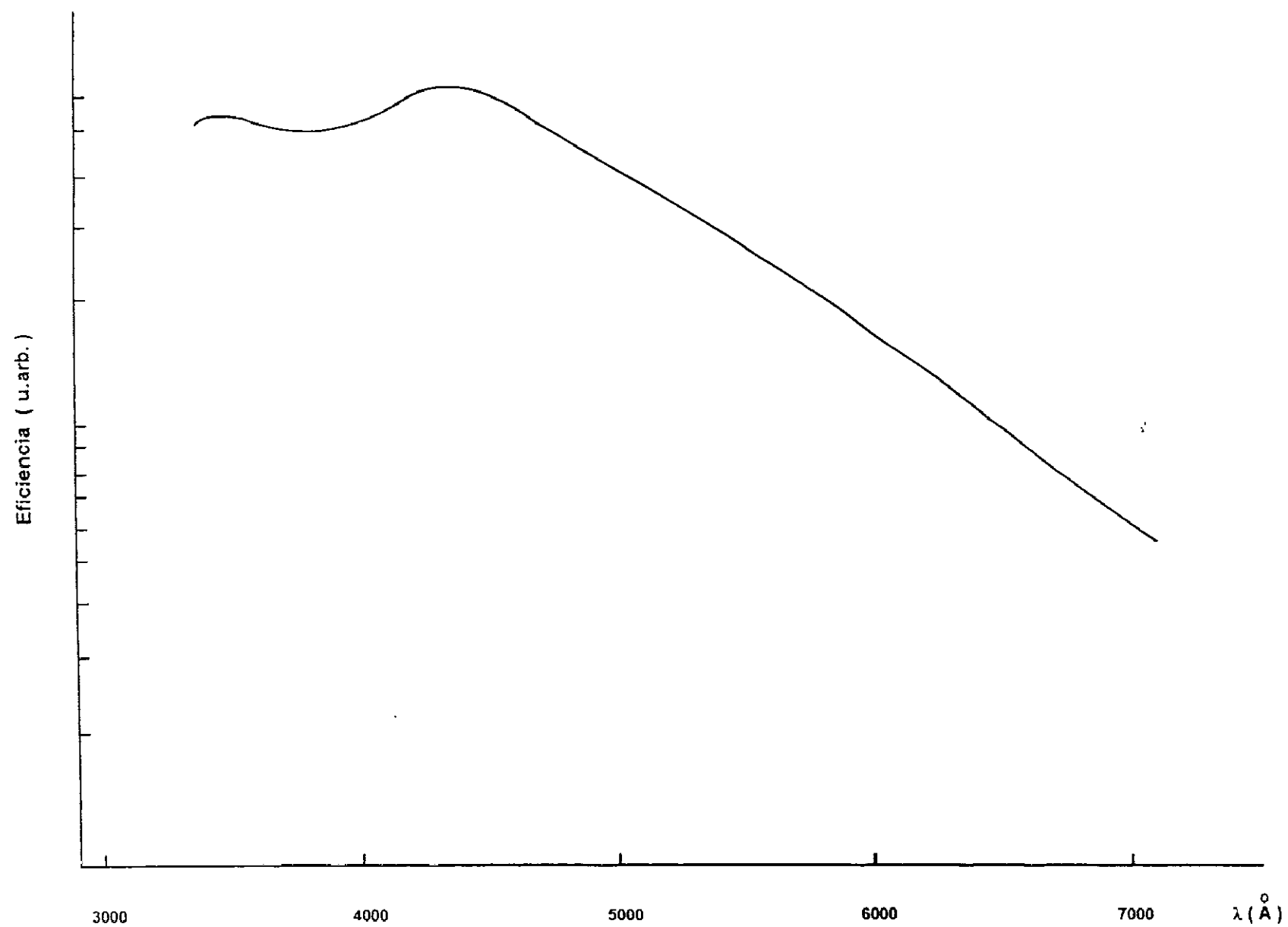


FIGURA II.18 Eficiencia del sistema experimental (II): luz recogida por la fibra óptica



FIGURA II.19 Respuesta del dispositivo de fotodiodos



Se han medido intensidades de líneas de los espectros obtenidos con el dispositivo experimental (I), en el margen (2000-7300) Å, para líneas del Pb I, con origen en los niveles  $ns^3P_1^0$ ,  $ns^3P_2^0$ ,  $ns^1P_1^0$ ,  $6d^3D_2^0$ ,  $6d^3D_1^0$ ,  $6d^3F_2^0$  y  $6d^3F_3^0$ , y para líneas del Pb II con el origen en los niveles  $7p^2P_{1/2,3/2}^0$  y  $5f^2F_{5/2,7/2}^0$ ; con el dispositivo experimental (II) en el margen (2000-7000 Å) para líneas del Pb II utilizando como blanco una muestra de Plomo al 99.9 % de pureza, y muestras obtenidas al alear Plomo(al 99.9 % de pureza) y Estaño(al 99.94 % de pureza) en distintas concentraciones: 75 % de Plomo y 25 % de Estaño, 25 % del Plomo y 75 % del Estaño, 10 % del Pb y 90 % del Sn, 5 % del Pb y 95 % del Sn, 2 % del Pb y 80 % del Sn, 1 % del Pb y 99 % del Sn y 0.5 % del Pb y 99.5 % del Sn; y para líneas del Pb I se han medido intensidades de líneas con la muestra al 0.5 % del Pb y 99.5 % del Sn y con la muestra al 1 % del Pb y 99 % del Sn, para poder dar valores de probabilidades de transición para líneas del Pb II con origen en los niveles  $ns^2S_{1/2}$ ,  $np^2P_{1/2,3/2}^0$ ,  $nd^2D_{3/2,5/2}$  y  $nf^2F_{5/2,7/2}^0$  y para líneas del Pb I con origen en los niveles  $7s^3P_2^0$ ,  $7s^1P_2^0$  y  $6d^3D_2^0$ , previa comprobación de que ya a partir del 2 % prácticamente no hay absorción.

Los valores de las intensidades relativas de línea, correspondientes a los espectros de emisión del plasma generado por laser, se han obtenido midiendo el área comprendida por la línea, ajustada a un perfil de Voigt resultante de la convolución de los perfiles, instrumentales, Doppler(Gausiano), y Stark (Lorentziano)( ref.II.26 y II.27). Se ha usado un programa de ordenador que ajusta una función semiempírica de varios parámetros,  $f(a, b, c, g, m \text{ y } n)$  a la función obtenida experimentalmente de la intensidad,  $I(\nu)$ , representando superpuestas ambas funciones, y que al variar los parámetros se logra que se parezcan lo más posible siendo la diferencia cuadrática mínima. Los parámetros que determinan cada línea son:

a: centro de la línea

b: altura de la línea

c: anchura de la línea a media altura

g: fracción de contribución gaussiana a la altura total;

el fondo se representa por una recta  $y = mx + n$ .

Las intensidades obtenidas previamente han sido corregidas por la eficiencia de los sistemas utilizados en sus medidas.

En procesos macroscópicos la ecuación de transporte radiativo viene dado por (ref. II.28, II.29 y II.30):

$$\frac{dI}{ds}(r, \nu) = -K_{\nu} I(r, \nu) + \epsilon_{\nu} \quad [\text{II.5}]$$

, donde  $K_{\nu}$  es el coeficiente de absorción y  $\epsilon_{\nu}$  el coeficiente de emisión (emisión espontánea),  $I(r, \nu)$  es la intensidad de línea espectral en la dirección que atraviese el medio, en vatios .

En el caso plano-paralelo y para una frecuencia  $\nu$ , queda:

$$\frac{dI_{\nu}}{dr} = -K_{\nu} I_{\nu} + \epsilon_{\nu} \quad [\text{II.6}]$$

$$\frac{dI_{\nu}}{dr} = -K_{\nu} \left[ I_{\nu} + \frac{\epsilon_{\nu}}{K_{\nu}} \right]$$

donde  $\frac{\epsilon_{\nu}}{K_{\nu}}$  es la denominada función fuente  $B(\nu)$ , y que en ETL es la función de Planck, y  $K_{\nu} dr = d\tau_{\nu}$  la profundidad óptica

$$\frac{dI_{\nu}}{d\tau_{\nu}} = -I_{\nu} + \frac{\epsilon_{\nu}}{K_{\nu}} \quad \text{multiplicando por } e^{\tau_{\nu}}, \text{ e integrando}$$

$$I_{\nu} = \underbrace{I_{\nu_0} e^{-\tau_{\nu}}}_{\text{absorción}} + \underbrace{\frac{\epsilon_{\nu}}{K_{\nu}} (1 - e^{-\tau_{\nu}})}_{\text{emisión}} \quad [\text{II.7}]$$

Si no hay absorción , es decir en el caso de emisión de un gas caliente, como es en nuestro caso, la intensidad de línea viene dado por:

$$I_{\nu} = \frac{\epsilon_{\nu}}{K_{\nu}} (1 - e^{-\tau_{\nu}}) = B(\nu) (1 - e^{-\tau_{\nu}}) \quad [\text{II.8}]$$

Si  $K(\nu) dr \ll 1$ , es decir un medio ópticamente delgado, entonces:

$$e^{-K(\nu) dr} \approx 1 - K(\nu) dr$$

$$I_\nu = B(\nu, T) \left( 1 - 1 + K(\nu) dr \right) = B(\nu, T) K(\nu) dr$$

El coeficiente de absorción depende de los parámetros (frecuencia, temperatura, anchura, etc) y se estima mediante la expresión siguiente, ref II.31:

$$K(\nu) = \frac{1}{8\pi} \lambda^2 f(\nu) N_i \frac{g_j}{g_i} A_{ji} \left( 1 - e^{-h\nu/kT} \right) \quad [\text{II.9}]$$

donde  $f(\nu)$  es el perfil Lorentziano de la línea. Puede demostrarse, (ref.II.25), que para un medio ópticamente delgado, la energía emitida por unidad de tiempo, por unidad de ángulo sólido y por unidad de área puede expresarse como:

$$I_{ji} = \text{cte} \frac{A_{ji} g_j}{Z(T)} N e^{-E_j/kT} \quad (\text{Wattios}) \quad [\text{II.10}]$$

expresión que, en fotones/segundo, ya se ha presentado en los apartados I.9 y II.6.1 de esta memoria.

## II.8 TEMPERATURA Y DENSIDAD DE ELECTRONES DEL PLASMA GENERADO POR LASER

Como ya se ha referido anteriormente para un plasma ópticamente delgado la intensidad de una línea viene dada en fotones/segundo por la expresión:

$$I_{ij} = \frac{A_{ij} g_i}{Z(T)} N e^{(-E_i/kT)}$$

y que tomando logaritmos neperianos queda como:

$$\ln \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}} = \text{cte} - E_i/kT$$

de la representación logarítmica de la población de los niveles en función de sus energías resulta una recta de cuya pendiente se deduce la temperatura electrónica de las especies estudiadas.

Al haber pocas probabilidades de transición medidas para

el Pb II, y las que hay están medidas con gran error (ref.II.7), se han utilizado para el estudio de la temperatura de los distintos plasmas generados por laser, los valores obtenidos con las medidas realizadas en este trabajo con el dispositivo experimental (I), valores que se presentan en la tabla II.9, y que han sido obtenidos con el método que aparece explicado en el apartado II.9. También se han utilizado los valores calculados en este trabajo.

Utilizando la muestra de Plomo(99.9 % de pureza) en atmósfera de Argón a 6 Torr, y las intensidades relativas de las líneas 6660.1 Å, 5608.9 Å, 5372.3 Å y 4386.5 Å del Pb II y con las probabilidades de transición obtenidas en este trabajo, tabla II.9, se ha obtenido una temperatura de  $(11760 \pm 650)$  K para  $E = 13.0 - 9.23 = 3.77$  (eV); cuando se han tomado como probabilidades de transición las calculadas en este trabajo se ha obtenido una temperatura de 11410 K y si se toman los valores de la Ref.II.7 se ha obtenido la temperatura de  $(12200 \pm 1600)$  K.

Al ser el Calcio una impureza de la muestra, y considerando las líneas 3968.5 Å, 3933.7 Å, 3706.0 Å, 3736.9 Å y 5001.5 Å del Ca II, y también las probabilidades de transición tomadas de la recopilación de W.L.Wiese, ref. II.32, se ha obtenido un valor de  $(11800 \pm 600)$  K de temperatura para  $E = 9.98 - 3.12 = 6.87$  (eV), valor totalmente compatible con el obtenido con el Pb II, que nos permite asegurar que la especie Ca II se encuentra en una zona del plasma muy próxima a la zona en que está el Pb II.

En la figura II.20 se muestran los diagramas de Boltzmann junto con la temperatura obtenida.

Se ha estimado la posible autoabsorción de las líneas de Pb II y Ca II utilizadas para medir la temperatura, con la expresión [II.9], obteniéndose para cada caso que la profundidad optica,  $K(\nu) dr$ , no supera un valor de 0.5.

La densidad de electrones del plasma se obtiene tomando anchuras medidas experimentalmente, corregidas de la anchura

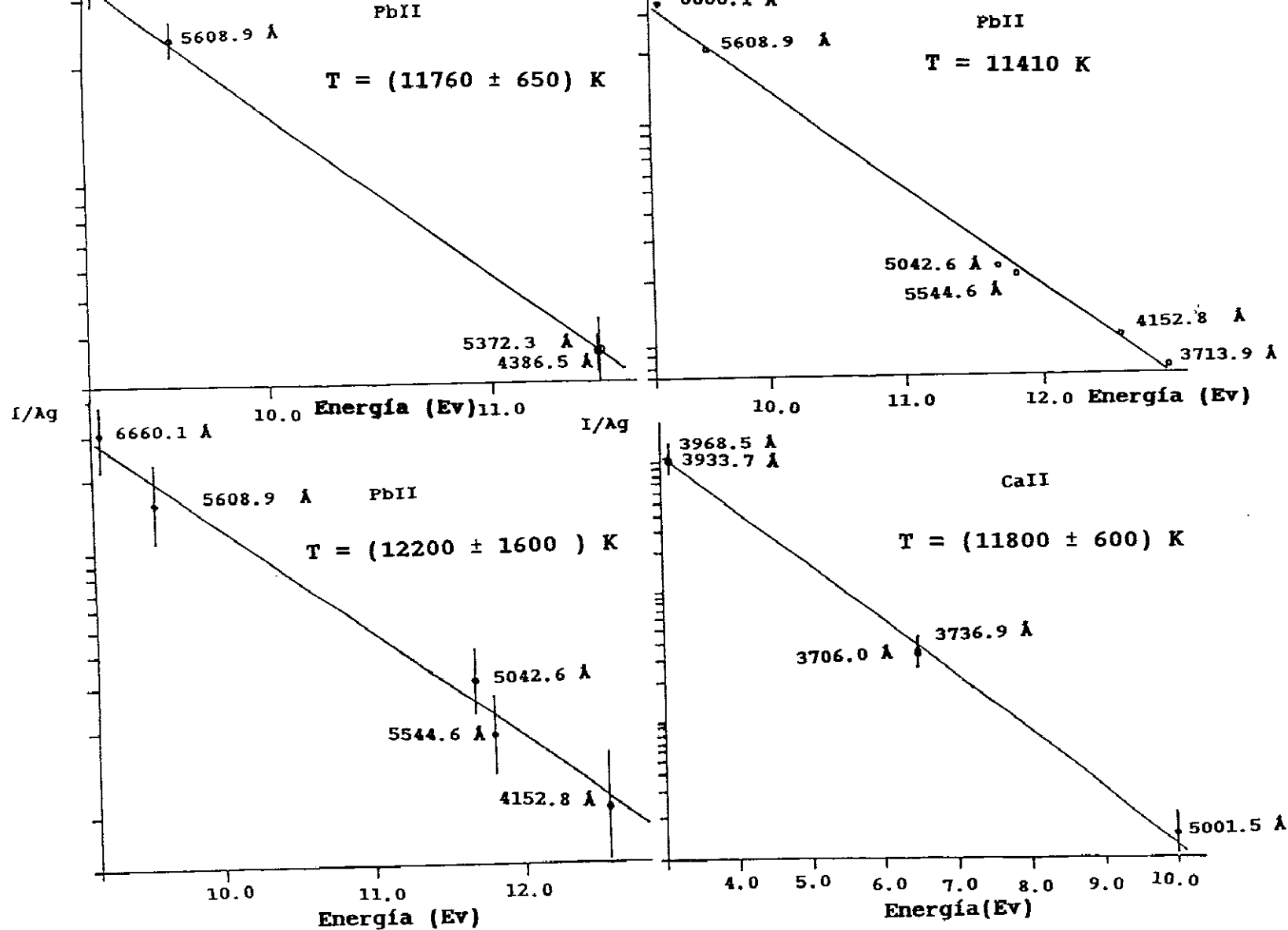


FIGURA II.20 Diagramas de Boltzmann obtenidos con:

- (a): líneas del Pb II y probabilidades de transición de dichas líneas obtenidas en este trabajo con el método experimental (I)
- (b): líneas del Pb II y probabilidades de transición de dichas líneas calculadas en este trabajo

probabilidades de transición de dichas líneas tomadas de Ref. II.7

instrumental y utilizando la expresión para primeros iones (ref.II.31):

$$\Delta\lambda = w \frac{N_e}{10^{16}} + 1.75 \alpha \left[ \frac{N_e}{10^{16}} \right]^{1/4} (1 - 1.2 \rho) w \quad [\text{II.11}]$$

, donde  $\Delta\lambda$  es la semianchura a mitad de la altura (HWHM) medida de la línea considerada,  $w$  es el parámetro Stark tomado de la bibliografía,  $\alpha$  es el parámetro de ensanchamiento del ión y  $\rho$  es el parámetro de Debye, que para iones con  $\alpha < 0.05$  es del orden de 0.4 a 0.5 (ver refs.II.33 y II.34). El segundo término de la expresión [II.11] estima el ensanchamiento por colisiones con iones, que es muy pequeño con respecto al ensanchamiento por electrones.

La densidad de electrones se ha obtenido utilizando no solo líneas del Pb II sino también del Ca II, para las que hay medidas de los parámetros Stark en la literatura.

Para el parámetro  $w$  correspondiente a las líneas en estudio se ha tomado el valor resultante de interpolar, a la temperatura de 11700 K, entre los diferentes valores que aparecen en la literatura, que corresponden a diferentes temperaturas: M.H.Miller (ref.II.7), J.Puric (ref.II.35), M.Kh.Salakhov (ref.II.36), N.Konjvic (ref.II.37) y Cl.Goldbach (ref.II.38).

En la tabla II.6 se presentan los valores obtenidos para la densidad de electrones ( $N_e$ ) del plasma, apareciendo en la segunda columna de dicha tabla los valores de las densidades de electrones, obtenidas utilizando las anchuras experimentales de las líneas 5608.9 Å, 5042.4 Å, 5544.2 Å y 4152.9 Å del Pb II y de las líneas 3933.7 Å y 3968.5 Å del Ca II medidas en este trabajo; la discrepancia entre ellas es pequeña y se toma como densidad de electrones del plasma en estudio la media ponderada entre todos los valores obtenidos, dando un valor de  $0.88 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; en la primera columna se muestran los valores del parámetro Stark tomado de la literatura.

Finalmente es necesario justificar la asunción de existencia de E.T.L. en el plasma. La condición para el

TABLA II.6 DENSIDAD DE ELECTRONES DEL PLASMA OBTENIDA CON LINEAS DEL Pb II Y DEL Ca II

Pb II		$\lambda(\text{\AA})$	$T = 11600 \pm 1000 \text{ K}$ $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $w_{exp} \text{ (Ref.II.7)}$	Ne ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )
Transición				
N.Sup.	N.Inf.			
$7p^2P^0_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$		5608.9	$1.96 \pm 35 \%$	$0.65 \pm 36 \%$
$7d^2D_{3/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		5042.4	$3.84 \pm 20 \%$	$0.87 \pm 21 \%$
$7d^2D_{5/2} \rightarrow 7p^2P^0_{3/2}$		5544.3	$3.60 \pm 20 \%$	$0.76 \pm 21 \%$
$9s^2S_{1/2} \rightarrow 7p^2P^0_{3/2}$		4152.9	$2.35 \pm 35 \%$	$0.98 \pm 36 \%$
$5f^2F^0_{7/2} \rightarrow 6d^2D_{5/2}$		4244.9	$1.69 \pm 20 \%$	$0.70 \pm 21 \%$
$5f^2F^0_{5/2} \rightarrow 6d^2D_{5/2}$		4386.5	$1.72 \pm 20 \%$	$0.73 \pm 21 \%$
Ca II		$\lambda(\text{\AA})$	$T = 11700 \pm 600 \text{ K}$ $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $w_{exp} \text{ (Refs.II.37,38)}$	Ne ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )
Transición				
N.Sup.	N.Inf.			
$4p^2P^0_{1/2} \rightarrow 4s^2S_{1/2}$		3933.7	$0.10 \pm 30 \%$	$1.26 \pm 31 \%$
$4p^2P^0_{3/2} \rightarrow 4s^2S_{1/2}$		3968.5	$0.087 \pm 30 \%$	$1.09 \pm 31 \%$

equilibrio termodinámico local de los niveles atómicos de diferente energía se puede expresar como (ref.II.39):

$$N_e \geq 1.6 \times 10^2 T^{1/2} (\Delta E)^3 \quad [\text{II.12}]$$

, donde  $N_e$  es la densidad de electrones por  $\text{cm}^3$  y  $\Delta E$  es el incremento en energía de los niveles, en eV, y  $T$  la temperatura en K.

Siendo  $T = (11700 \pm 600)$  K en el Pb II para  $\Delta E = 3.69$  eV se obtiene que  $N_e \geq 8.695 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ .

Todo esto nos permite asegurar la existencia de E.T.L. en el plasma generado al hacer incidir el laser sobre la muestra de Plomo (99.9 % de pureza), con una temperatura:

$$T = (11700 \pm 600) \text{ K}$$

para  $E$  entre 13.0 y 9.23 (eV) en el Pb II; conocidas las intensidades relativas de líneas en dicho intervalo de energía, se pueden obtener los valores de las probabilidades de transición de ellas.

## II.9 DETERMINACION DE PROBABILIDADES DE TRANSICION EN Pb I Y Pb II

Las probabilidades de transición medidas en este trabajo se presentan en las tablas II.8, II.9, II.10 y II.11.

En las tablas II.8 y II.9 se muestran los resultados obtenidos al determinar las probabilidades de transición, conociendo las intensidades relativas de todas las líneas que parten de un nivel y la vida media de dicho nivel; como vida media del nivel se considera el valor que aparece donde se indica la transición de partida, y se obtiene tomando la media ponderada de todas las vidas medias experimentales encontradas en la Bibliografía que, como se puede apreciar en la tabla II.7, son sensiblemente iguales aún habiéndose utilizado métodos de medida muy diferentes (Hook method, shok tube, atomic-beam, technique level crossing, Hanle effect...); ésto se ha realizado para el Pb I, pero sin embargo para el Pb II se toman los unicos valores que



TABLA II.7 VIDAS MEDIAS PARA ESTADOS DEL Pb I Y Pb II (ns)

Estado	Vida media (Pb I)		
$\pi^0 3P_1$	5.75 ± 0.20 (b) 5.59 ± 0.23 (e) 6.10 ± 0.50 (h)	6.05 ± 0.30 (c) 6.60 ± 0.30 (f)	5.58 ± 0.72 (d) 5.85 ± 0.20 (g)
$\pi^0 3P_2$	5.85 ± 0.27 (e)	6.10 ± 0.50 (f)	6.60 ± 0.70 (h)
$\pi^0 1P_1$	5.60 ± 0.50 (h)	4.99 ± 0.15 (i)	4.80 ± 0.30 (j)
$\pi^0 3P_1$	12.90 ± 1.40 (a)	14.20 ± 1.00 (h)	12.60 ± 0.50 (j)
$\pi^0 3F_2$	25.80 ± 1.30 (e)	25.50 ± 2.00 (f)	28.00 ± 2.00 (k)
$\pi^0 3F_3$	6.08 ± 0.26 (e)	5.90 ± 0.50 (f)	6.20 ± 0.60 (h)
$\pi^0 3D_2$	4.17 + 0.49 - 0.31 (e)	5.00 ± 0.50 (h)	
$\pi^0 3D_1$	3.74 ± 0.28 (e)	5.20 ± 0.50 (h)	
Estado	Vida media (Pb II)		
$p^0 2P_{1/2}$	15.20 ± 1.70 (h)		
$p^0 2P_{3/2}$	10.20 ± 1.20 (h)		
$f^0 2F_{5/2}$	5.90 ± 0.60 (h)		
$f^0 2F_{7/2}$	5.80 ± 0.60 (h)		

Hanle-effet ( E.B.Soloman<sup>41</sup> ), (b) Level-crossing effet B.Saloman and W.Happer<sup>5</sup> ), (c) Phase shift (P.I.Cunningham J.K. Link<sup>42</sup> ), (d) Hanle effect (R.L.de Zafra and A.Marshall<sup>43</sup> ), Hanle method (S.Garpman et al<sup>44</sup> ), (f) Beam-Foil (T.Andersen<sup>45</sup> ), Delayed coincidences (D.H.Giers et al<sup>46</sup> ), (h) Delayed coincidences (V.N Gorshkov and Ya.F.Verolainen<sup>22</sup> ), (i) Hanle-effet B.Saloman<sup>47</sup> ), (j) Level-Crossing (A.Baghdadi et al<sup>40</sup> ), (k) Scattering Technique (P.S.Ramanujam<sup>48</sup> ).

**TABLA II.8 PROBABILIDADES DE TRANSICION DEL ATOMO Pb I JUNTO CON  
OTROS RESULTADOS ( $\times 10^8 \text{ s}^{-1}$ )**

Transición Nivel Sup.    Nivel Inf.	$\lambda(\text{\AA})$	Experimental				Teórico Ref.11
		Este trabajo (I)    (II)	Ref.6	Ref.3	Ref.5    Ref.40	
$6p7s^3P_1^0 \rightarrow 6p^{23}P_0$ $6p^{23}P_1$ $6p^{23}P_2$ $6p^{21}D_2$ $6p^{21}S_0$ $\tau = (5.89 \pm 0.10)_{\text{ns}}$	2833.1	0.43B	0.58	0.59A	0.47C	0.72
	3639.6	0.32B	0.335	0.32A	0.20F	0.19
	4057.9	0.93B	0.89	1.03A	1.054F	0.56
	7229.0	0.026C	0.0089			0.0041
	17181.0					0.0001
$6p7s^3P_2^0 \rightarrow 6p^{23}P_1$ $6p^{23}P_2$ $6p^{21}D_2$ $\tau = (5.98 \pm 0.22)_{\text{ns}}$	2476.5	0.41B    0.35B	0.28	0.38A		0.83
	2663.2	0.68B    0.78B	0.71	1.01A		1.18
	3739.9	0.58B    0.54B	0.73			0.30
$6p7s^1P_1^0 \rightarrow 6p^{23}P_0$ $6p^{23}P_1$ $6p^{23}P_2$ $6p^{21}D_2$ $6p^{21}S_0$ $\tau = (4.99 \pm 0.13)_{\text{ns}}$	2022.1	0.068A	0.052		0.11H	0.061
	2402.0	0.30A    0.23B	0.19	0.28A		0.26
	2577.3	0.55A    0.64B	0.50	0.67A		0.57
	3572.8	1.03A    0.99B	0.99			1.24
	5005.5	0.10A    0.094B	0.27			0.13
$6p8s^3P_1^0 \rightarrow 6p^{23}P_0$ $6p^{23}P_1$ $6p^{23}P_2$ $6p^{21}D_2$ $6p^{21}S_0$ $\tau = (12.92 \pm 0.43)_{\text{ns}}$	2053.4	0.14B	0.12		0.22D	
	2446.3	0.26B	0.245	0.15A		
	2628.3	0.074B	0.031			
	3671.5	0.33B	0.44			
	5201.5	0.038B	0.19			
$6p6d^3D_2^0 \rightarrow 6p^{23}P_1$ $6p^{23}P_2$ $6p^{21}D_2$ $\tau = (4.34 \pm 0.23)_{\text{ns}}$	2614.3	1.94A    2.06B	1.87	2.34D		
	2823.3	0.36A    0.25B	0.255	0.43A		
	4063.4	0.00002B				
$6p6d^3D_1^0 \rightarrow 6p^{23}P_0$ $6p^{23}P_1$ $6p^{21}D_2$ $\tau = (4.09 \pm 0.24)_{\text{ns}}$	2170.0	1.65A	1.49	1.84A		
	2613.7	0.21A	0.265	0.185G		
	4062.2	0.59A	0.92			
$6p6d^3F_2^0 \rightarrow 6p^{23}P_1$ $6p^{23}P_2$ $6p^{21}D_2$ $\tau = (26.23 \pm 0.96)_{\text{ns}}$	2657.2	0.0024A	0.0010			
	2873.4	0.36A	0.37	0.29B		
	4168.1	0.016A	0.012			
$6p6d^3F_3^0 \rightarrow 6p^{23}P_2$ $6p^{21}D_2$ $\tau = (6.02 \pm 0.21)_{\text{ns}}$	2802.1	1.58A	1.52	1.82A		
	4019.7	0.084B	0.095			

Cota de error: A $\leq$ 10%    10%<B $\leq$ 15%    15%<C $\leq$ 20%    20%<D $\leq$ 25%  
25%<E $\leq$ 30%    30%<F $\leq$ 35%    35%<G $\leq$ 45%    H>45%

**TABLA II.9 PROBABILIDADES DE TRANSICION DE ALGUNAS LINEAS DEL  
Pb II JUNTO CON OTROS RESULTADOS ( $\times 10^8 \text{ s}^{-1}$ )**

Transición		$\lambda(\text{\AA})$	Experimental				Teor.	
N.Sup.	N.Inf.		Este trabajo			Ref.7	Ref.15	Este trab.
			(I)	(II)				
			a	b	c			
$6s^2 7p^2 P_{1/2}^0 \rightarrow 7s^2 S_{1/2}$ $6d^2 D_{3/2}$ $6p^2 P_{1/2}^4$ $\tau = (15.20 \pm 1.70)_{\text{ns}}$		6660.0	0.59A	0.62A		0.62F		0.56
		21190.9						0.027
		6041.4	0.0062A	0.0058A				
$6s^2 7p^2 P_{3/2}^0 \rightarrow 7s^2 S_{1/2}$ $6d^2 D_{3/2}$ $6d^2 D_{5/2}$ $6p^2 P_{1/2}^4$ $\tau = (10.20 \pm 1.20)_{\text{ns}}$		5608.9	0.83A	0.83A		1.24F		0.94
		13276.7						0.011
		12036.6						0.13
		5163.6	0.016A	0.0097A				
$6s^2 5f^2 F_{5/2}^0 \rightarrow 6d^2 D_{3/2}$ $6d^2 D_{5/2}$ $6p^2 P_{3/2}^4$ $6p^2 P_{5/2}^4$ $\tau = (5.90 \pm 0.60)_{\text{ns}}$		4386.5	1.47A	1.48B	1.49B	1.48B	0.44F	1.98
		4242.1	0.093B	0.093B	0.090B	0.86C		0.16
		3785.9	0.096B	0.096B	0.095B	0.91B	0.033G	
		5367.6	0.030A	0.029A	0.028A	0.31A		
$6s^2 5f^2 F_{7/2}^0 \rightarrow 6d^2 D_{5/2}$ $6p^2 P_{5/2}^4$ $\tau = (5.80 \pm 0.60)_{\text{ns}}$		4244.9	1.12B	1.12B	1.16B	1.14B	0.29F 1.28	2.34
		5372.3	0.60A	0.60A	0.56A	0.58A	1.28E	

Cota de error: A $\leq$ 10%    10%<B $\leq$ 15%    15%<C $\leq$ 20%    20D $\leq$ 25%  
25%<E $\leq$ 30%    30%<F $\leq$ 35%    35%<G $\leq$ 45%    H>45%

- (I) valores obtenidos trabajando con el método (I), L.C.H.  
(II) valores obtenidos trabajando con el método (II), L.P.P.  
a utilizando muestra de plomo al 99.9 % de pureza (impurezas Ca y Na)  
b utilizando como muestra una aleación al 75 % Pb y 25 % Sn, el plomo al 99.9 % de pureza y el estaño al 99.94 % de pureza  
c utilizando como muestra una aleación al 5 % Pb( 99.9 % pureza) y al 95 % Sn(99.94 % pureza)

hay medidos con sus respectivos errores.

En la primera columna de dichas tablas es donde aparecen los valores de las probabilidades de transición junto con sus errores, que se han obtenido tomando como intensidades relativas los valores medidos con el método experimental (I), con HPbCD(hollow-Lead-cathode discharge), tanto para el Pb I como para el Pb II; en la segunda columna de la tabla II.8 aparecen los valores obtenidos para el Pb I tomando como intensidades relativas las medidas con el método experimental (II), LPP, con la muestra de 0.5 % de Plomo(99.9 % de pureza) y 99.5 % de Estaño(99.94 % de pureza); en las restantes columnas aparecen algunos de los valores que han obtenido otros autores. Se han introducido los valores medidos por A.Bagdadi Y col. ,ref.II.40, para las líneas 2022.1 Å y 2053.4 Å medidos con gran error por estos autores, pero que son los únicos que hay en la literatura; puede observarse que los valores obtenidos para dichas líneas en este trabajo estan dentro del orden de magnitud de las medidas anteriores.

En la segunda, tercera y cuarta columna de la tabla II.9 aparecen los valores obtenidos, junto con sus errores, para probabilidades de transición del Pb II que se obtienen utilizando las intensidades relativas medidas con el método experimental (II), y muestras a distintas concentraciones de Plomo y Estaño; en las columnas restantes aparecen los valores que han medido otros autores. Como se puede apreciar, los resultados estan en muy buen acuerdo con los existentes en la Bibliografía, excepto para los correspondientes a  $nf \text{ } ^2F_{5/2,7/2}^0$  en las que hay gran disparidad en las medidas.

M.H.Miller y col (ref.II.7) dan una tabla de probabilidades de transición para algunas de las transiciones del Pb I aquí estudiadas, y normalizadas al valor de la probabilidad de transición de la línea de longitud de onda 4057.9 Å, comparándolas con algunas referencias; en la tabla II.10 aparece dicha tabla incluyendo nuestros valores que como se puede apreciar tienen una buena concordancia.

TABLA II.10 PROBABILIDADES DE TRANSICION DEL Pb I ( $\times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) NORMALIZADAS AL VALOR DE LA PROBABILIDAD DE LA LINEA DE  $\lambda = 4057.8 \text{ \AA}$

$\lambda(\text{\AA})$	Experimentales								Teóricas						
	Este trabajo	Ref. II.7 b	Ref. II.1 c	Ref. II.6 a	Ref. II.4 b	Ref. II.5 d	Ref. II.2 e	Ref. II.3 e	Ref. II.8 DV DL	Ref. II.9 JC JJ	Ref. II.11	Ref. II.12	Ref. II.13		
3572.0	1.07C	1.78G	1.28	1.09			1.48		1.73 1.88	1.77 1.45	2.19	2.19			
3639.6	0.34C	0.34F	0.13	0.37	0.21	0.19F	0.25	0.32F	0.27 0.31	0.27 0.17	0.33	0.34	0.32		
3671.5	0.27C	0.53G	0.39	0.49											
3739.9	0.62C	1.08G	2.27	0.81			1.25		0.44 0.60	0.57 0.75	0.53	0.54			
4019.6	0.089B	0.12F	0.10	0.04											
4059.8	0.99 <sub>ref</sub>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99 0.99	0.99 0.99	0.99	0.99	0.99		
4062.1	0.62B	0.29G	0.35	1.02											
4168.0	0.017B	0.06G	0.04	0.013											

Cota de error: A  $\leq 10 \%$      $10 \% < B \leq 15 \%$      $15 \% < C \leq 20 \%$      $20 \% < D \leq 25 \%$   
 $25 \% < E \leq 30 \%$      $30 \% < F \leq 40 \%$      $40 \% < G \leq 60 \%$

a cátodo hueco    b tubo de descarga    c descarga en arco

d efecto de cruce de niveles    e arco controlado

En las tres primeras columnas de la tabla II.11 aparecen los valores de las probabilidades de transición de líneas con origen en los niveles  $ns^2S_{1/2}$ ,  $np^2P^0_{1/2,3/2}$ ,  $nd^2D_{3/2,5/2}$  y  $nf^2F^0_{5/2,7/2}$  del átomo de Pb II, obtenidas en plasma generado por laser (LPP), considerando la temperatura obtenida al utilizar como muestra la de Plomo al 99.9 % de pureza. Los valores se comparan con los calculados en este trabajo y los que hay en Bibliografía, apreciándose que los valores medidos y los calculados practicamente no discrepan.

En la tabla II.12 se presentan valores de probabilidades de transición del Pb II obtenidas utilizando distintas muestras como blanco , previa obtención de la temperatura de los plasmas generados por laser con dichas muestras: (a) muestra de Plomo al 99.9 % de pureza y muestras que se han obtenido al alear Plomo(99.9 % de pureza) con Estaño(99.94 % de pureza) a distintas concentraciones; (b) muestra obtenida con el 75 % de Plomo y el 25 % de Estaño; (c) muestra obtenida con el 25 % de Plomo y el 75 % de Estaño; (d) muestra obtenida con el 10 % de Plomo y el 90 % de Estaño; (e) muestra obtenida con el 5 % de Plomo y el 95 % de Estaño; (f) muestra obtenida con el 1 % de Plomo y el 99 % de Estaño y (g) muestra obtenida con el 0.5 % de Plomo y el 99.5 % de Estaño. Todos los valores obtenidos se encuentran dentro del margen de error.

Las temperaturas obtenidas en los plasmas generados por laser con cada muestra usada como blanco, se presentan también en dicha tabla y han sido obtenidas considerando las intensidades relativas de las líneas 6660.1 Å , 5608.9 Å, 5372.3 Å y 4386.5 Å del Pb II y con las probabilidades de transición obtenidas en este trabajo, tabla II.9. para  $\Delta E = 13.0 - 9.23$  (eV).

Considerando las intensidades de las líneas 6844.2 Å, 6453.6 Å, 3283.1 Å, 5332.4 Å y 5562.0 Å del Sn II, medidas también en este trabajo, para cada caso y con las probabilidades de transición correspondientes medidas por T.Wujec y S.Weniger (ref.II.49) y M.H.Miller y col. (ref.II.50), unicas referencias encontradas en la literatura, para  $\Delta E = 11.20 - 8.86$  (eV), se han

**TABLA II.11 PROBABILIDADES DE TRANSICION DE LINEAS CON ORIGEN EN  
LOS NIVELES  $ns^2S_{1/2}$ ,  $np^2P^0_{1/2,3/2}$ ,  $nd^2D_{3/2,5/2}$ ,  $nf^2F^0_{5/2,7/2}$  DEL ATOMO DE Pb II ( $\times 10^8 s^{-1}$ )**

Transición		$\lambda(\text{\AA})$	Experimental			Teórico		
N.Sup.	N.Inf.		Este trabajo(método(II)) (a)	(b)	(c)	Ref.7	Este trab.	Ref.16 Ref.17
$8s^2S_{1/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		6791.2	0.45A	0.48	0.49C		0.52	0.38 0.45
$9s^2S_{1/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		3718.3	0.11B	0.13	0.12E		0.16	0.14 0.14
		4152.9	0.21B	0.24	0.22E	0.24G	0.23	0.30 0.19
$10s^2S_{1/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		2986.9	0.070C	0.083	0.072F		0.073	0.081 0.27
		3260.9	0.12C	0.15	0.13F		0.11	0.12 0.22
$7p^2P^0_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$		6660.1	0.58A	0.61	0.71E	0.62F	0.56	0.74 1.65
		6041.4	0.0054A	0.0056	0.0066E			
$7p^2P^0_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$		5608.9	0.85A	0.91	1.03D	1.24F	0.94	1.24 2.37
		5163.3	0.0099A	0.011	0.012D			
$8p^2P^0_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$		2805.9	0.053B	0.061	0.059C		0.044	0.018
		3945.7	0.0049B	0.0056	0.0054C		0.0044	
$8p^2P^0_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$		2717.4	0.069B	0.079	0.076D		0.049	0.14
		3665.5	0.0053B	0.0061	0.0058D		0.0046	
$7d^2D_{3/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		5042.4	0.84A	0.96	0.94C	0.77E	1.07	
		5876.6	0.086A	0.098	0.096C		0.14	
$7d^2D_{5/2} \rightarrow 7p^2P^0_{3/2}$		5544.3	1.09B	0.90	0.88C	1.04E	0.97	
$8d^2D_{3/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		3455.1	0.39C	0.46	0.41E		0.43	
		3827.2	0.058C	0.068	0.062E		0.063	
$8d^2D_{5/2} \rightarrow 7p^2P^0_{3/2}$		3713.9	0.39C	0.46	0.41E		0.42	
$5f^2F^0_{5/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$		4386.5	1.49A	1.68	1.67C	0.44F	1.98	
		4242.1	0.094A	0.11	0.10C		0.16	
		3785.9	0.097A	0.11	0.11C	0.033G		
		5367.6	0.029A	0.038	0.032C			
$5f^2F^0_{7/2} \rightarrow 6d^2D_{5/2}$		4244.9	1.10A	1.24	1.23C	0.29F	2.34	
		5372.3	0.59A	0.67	0.67C	1.28E		
$6f^2F^0_{5/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$		3016.4	0.38B	0.44	0.60E		0.42	
		2947.4	0.030B	0.036	0.033E		0.032	
		2719.8	0.015B	0.018	0.016E			
$6f^2F^0_{7/2} \rightarrow 6d^2D_{5/2}$		2948.5	0.41B	0.49	0.44E		0.47	
		3451.7	0.051B	0.059	0.054E			

Cota de error: A $\leq$ 10 % 10 %<B $\leq$ 15 % 15 %<C $\leq$ 20 % 20 %<D $\leq$ 25 %  
25 %<E $\leq$ 30 % 30 %<F $\leq$ 35 % 35 %<G $\leq$ 45 % H>45 %

(a) valores obtenidos considerando T= (11760  $\pm$  650) K  
(b) valores obtenidos considerando T= 11410 K  
(c) valores obtenidos considerando T= (12200  $\pm$  1600) K

TABLA II.12 PROBABILIDADES DE TRANSICION DE LINEAS CON ORIGEN EN LOS  
 NIVELES (ns)  $2S_{1/2}$ , (np)  $2P^0_{1/2, 3/2}$ , (nd)  $2D_{3/2, 5/2}$ , (nf)  
 $2F^0_{5/2, 7/2}$  DEL ATOMO DE Pb II ( $10^8 s^{-1}$ ).

Transición		$\lambda(\text{\AA})$	Experimental						
N.Sup.	N.Inf.		Este trabajo con método experimental (II)						
			(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
$8s^2S_{1/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		6791.2	0.45A	0.50B	0.49B	0.49B	0.50B	0.49B	0.48B
$9s^2S_{1/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		3718.3	0.11B	0.13B	0.11B				
	$7p^2P^0_{3/2}$	4152.9	0.21B	0.18B	0.24B				
$10s^2S_{1/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		2986.9	0.070C	0.074C					
	$7p^2P^0_{3/2}$	3260.9	0.12C	0.10C					
$7p^2P^0_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$		6660.1	0.58A	0.59A	0.53A	0.60A	0.60A	0.60A	0.61A
	$6p^2P^0_{1/2}$	6041.4	0.0054A						
$7p^2P^0_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$		5608.9	0.85A	0.82A	0.90A	0.86A	0.89A	0.86A	0.84A
	$6p^2P^0_{1/2}$	5163.3	0.0099A	0.0076B	0.0078B				
$8p^2P^0_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$		2805.9	0.053B	0.051B	0.052B				
	$6p^2P^0_{1/2}$	3945.7	0.0049B						
$8p^2P^0_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$		2717.4	0.069B	0.062B	0.063B				
	$6p^2P^0_{1/2}$	3665.5	0.0053B						
$7d^2D_{3/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		5042.4	0.84A	0.82A	0.88A	0.85A	0.80A		
	$7p^2P^0_{3/2}$	5876.6	0.086A						
$7d^2D_{5/2} \rightarrow 7p^2P^0_{3/2}$		5544.3	1.09B	1.15B	1.10B	1.00B	0.91B	0.99B	0.98B
$8d^2D_{3/2} \rightarrow 7p^2P^0_{1/2}$		3455.1	0.39C	0.38C	0.39C	0.37C			
	$7p^2P^0_{3/2}$	3827.2	0.058C	0.049C	0.058C				
$8d^2D_{5/2} \rightarrow 7p^2P^0_{3/2}$		3713.9	0.39C	0.40C	0.40C	0.38C			
$5f^2F^0_{5/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$		4386.5	1.49A	1.39A	1.49A	1.46A	1.47A	1.48A	1.47A
	$6d^2D_{5/2}$	4242.1	0.094A	0.089A	0.090A	0.097A	0.092A		
	$6p^2P^0_{3/2}$	3785.9	0.097A	0.090A	0.089A	0.10A	0.10A		
	$6p^2P^0_{5/2}$	5367.6	0.029A	0.028A	0.031A	0.029A	0.030A		
$5f^2F^0_{7/2} \rightarrow 6d^2D_{5/2}$		4244.9	1.10A	1.23A	1.24A	1.18A	1.11A	1.09A	1.14A
	$6p^2P^0_{5/2}$	5372.3	0.59A	0.60A	0.62A	0.59A	0.59A	0.60A	0.59A
$6f^2F^0_{5/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$		3016.4	0.38B	0.40B	0.40B	0.41B			
	$6d^2D_{5/2}$	2947.4	0.030B	0.032B	0.031B				
	$6p^2P^0_{3/2}$	2719.8	0.015B	0.010B	0.0096B				
$6f^2F^0_{7/2} \rightarrow 6d^2D_{5/2}$		2948.5	0.41B	0.43B	0.40B	0.41B	0.40B		
	$6p^2P^0_{5/2}$	3451.7	0.051B	0.055B	0.056B				

Cota de error: A $\leq$ 10 %    10 %<B $\leq$ 15 %    15 %<C $\leq$ 20 %    20 %<D $\leq$ 25 %  
 25 %<E $\leq$ 30 %    30 %<F $\leq$ 40 %    40 %<G $\leq$ 60 %

- (a): muestra de Plomo al 99.9 % de pureza y T=(11760  $\pm$  650) K  
 (b): muestra 75 % de Plomo(99.9 % de pureza) y 25 % de Estaño(99.94 % de pureza), T=(10200  $\pm$  600) K  
 (c): muestra 25 % de Plomo(99.9 % de pureza) y 75 % de Estaño(99.94 % de pureza), T=(10070  $\pm$  600) K  
 (d): muestra 10 % de Plomo(99.9 % de pureza) y 90 % de Estaño(99.94 % de pureza), T=(9970  $\pm$  600) K  
 (e): muestra 5 % de Plomo(99.9 % de pureza) y 95 % de Estaño(99.94 % de pureza), T=(9960  $\pm$  600) K  
 (f): muestra 1 % de Plomo(99.9 % de pureza) y 99 % de Estaño(99.94 % de pureza), T=(9950  $\pm$  600) K  
 (g): muestra 0.5 % de Plomo(99.9 % de pureza) y 99.5 % de Estaño(99.94 % de pureza), T=(9930  $\pm$  550) K



obtenido valores para las distintas temperaturas de los distintos plasmas generados por laser con las distintas muestras, que son totalmente compatibles con los valores obtenidos con las líneas del Pb II.

## II.10 REFERENCIAS

- II. 1-. C.H.Corliss and W.R.Bozman, Natl.Bur.Stand (U.S), Monogr 53 (1962)
- II. 2-. M.Z.Khokhlov, Akad.Nauk. SSSR, Krymskaia Astrofizicheskaia Obervatoriia, Izvestiia 29, 131 (1963)
- II. 3-. N.P.Penkin and I.Yu.Yu.Slavenas, Opt.Spektrosc. (USSR), 15, 83 (1963)
- II. 4-. W.A.Brown, Phys.Fluids. 9, 1273 (1966)
- II. 5-. E.B.Saloman and W.Happer, Phys.Rev. 144, 7 (1966)
- II. 6-. J.Lotriam, Y.Guern, J.Cariou and A.Johannin-Gilles, J.Quan.Spectrosc.Radiat.Transfer. 21, 143 (1979)
- II. 7-. M.H.Miller, R.D.Bengtson, J.M.Linday, Physical Review A20, 1997 (1979)
- II. 8-. L.Holmgren and S.Garpman, Physica Scripta 10, 215 (1974)
- II. 9-. J.Migdalek, Can.J.Phys. 57, 147 (1979)
- II.10-. D.L.Lambert, E.A.Mallia and B.Warner, Mon.Not.R.Soc. London 142, 71 (1969)
- II.11-. G.M.Lawrence, Astrophysical Journal 148, 261 (1967)
- II.12-. P.F.Gruzdev, Optics and Spectroscopy 25, 1 (1968)
- II.13-. V.V.Flambaum and O.P.Sushkov, J.Quant.Spectrosc.Radiat. Transfer. 20, 569 (1978)
- II.14-. P.S.Ganas, J.Appl.Phys. 65(3), 505 (1989)
- II.15-. E.P.Trukhan and L.I.Kirelevskii, Acad.Nav.BSSR (Minsk), Doklady 11, 122 (1967)
- II.16-. J.Migdalek, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer. 16, 265 (1976)
- II.17-. M.D.Kunisz and J.Migdalek, Acta Physic.Polonica 5, 715 (1973)
- II.18-. M.Hults, J.Opt.Soc.Am. 56, 1298 (1966)
- II.19-. R.H.Garstang, J.Res.Natl.Bur.Stand. 68, 61 (1964)
- II.20-. J.Heldt, Acta Physica Polonica A67, 951 (1985)
- II.21-. A.Hibbert "Model Potentials in Atomic Structure Advances

- in Atomic and Molecular Physics" vol.18, pag. 309-340 (1982)
- II.22-. V.N.Gorshkov and Ya.F.Verolainen, Opt.Spectrosc. (USSR) 58 , 848 (1985)
- II.23-. K.Kagawa, M.Ohtani, S.Yokoi and S.Nakajima, Spectrochim. Acta 39B, 525 (1984)
- II.24-. Y.Iida, Spectrochim.Acta 45B , 1353 (1990)
- II.25-. A.P.Thorne "Spectrophysics" Chapman and Hall, London and New York (1988)
- II.26-. J.Tudor Davies and J.M.Vaughan, Astrophys.J., 137, 1302 (1963)
- II.27-. H.G.Kuhn, "Atomic Spectra", Ed. Longmans (1969)
- II.28-. L.I.Sedov, "Similarity and Dimensional Methods in Mechanics" Mir Publishers Moscow (1982)
- II.29-. E.Böhm-Vitense "Introduction to Stellar Astrophysics" vol.3. Stelle Atmospheres Cambridge University Press (1989)
- II.30-. L.J.Radziemski and D.A.Cremers, "Laser Induced Plasmas and Applications" Marcel Dekker.INC. New York (1989)
- II.31-. H.R.Griem, "Plasma Spectroscopy" (Mc Graw Hill, New York, (1964)
- II.32-. W.L.Wiese, M.W.Smith and B.M.Miles, NSRDS-NBS 22, 251-259 (1969)
- II.33-. H.R.Griem, "Spectral line Broadening by plasmas" (Academic Press, 1974)
- II.34-. N.Konjevic and J.R. Roberts, J.Phys.Chem.Ref.Fata, vol 5, 209 (1976)
- II.35-. J.Puric, M.Cuk and I.J.Lavicevic, Phys.Rev. A32, 1106 (1985)
- II.36-. M.Kh.Salakhov, E.V.Srandoev and I.S.Fiserman, Opt. Spectrosc. 59 , 1118 (1985)
- II.37-. N.Konjvic and W.L.Wierrds, J.Phys.Chem.Ref.Data, vol 196, 1307 (1990)
- II.38-. Cl.Goldbach, G.Nollez, P.Plomdeur and JrP. Zimmermann, Physical Rev. A28 , 1, 234 (1983)
- II.39-. R.W.P.MacWhirter "Plasma Diagnostic Techniques". Eds R.H. Huddleston and S.L.Leonard (New.York: Academic Press), cap 5, 201-64 (1965)
- II.40-. A.Baghdadi, J.B.Halper and E.B.Saloman, Phys.Rev.A7 , 403

(1973)

- II.41-. E.B.Saloman, Phys.Rev. 144, 23 (1966)
- II.42-. P.I.Cunningham and J.K.Link, J.Of.Opt.Soc.Am. 57 , 1000 (1967)
- II.43-. R.L. De Zafra and A.Marshall, Phys.Rev. 170, 28 (1968)
- II.44-. S.Garpman, G.Lido, S.Rydberg and S.Svnberg, Z.Physik 241 , 217 (1971)
- II.45-. T.Andersen, Nucl.Ins.Mtds. 110 , 35 (1973)
- II.46-. D.H.Giers and J.B.Atkins, Can.J.Phys. V62 (1984)
- II.47-. E.B.Saloman, Phys.Rev. 152 , 79 (1966)
- II.48-. P.S.Ramanjam, Phys.Rev.Letters 39 , 1192 (1977)
- II.49-. T.Wujec and S.Weniger, J.Quant.Spectrosc.Radiat. Transfer . 18 , 509 (1977)
- II.50-. M.H.Miller, R.A.Roig and R.D.Bengtson, Physical Review A20 ,2, 499 (1979)

ESTUDIO DE LA EMISION DE LA MOLECULA  $\text{Ag}_2$ .III.1 INTRODUCCION

En recientes estudios teóricos sobre la estructura de los dímeros de la Plata ( $\text{Ag}_2$ ), C.W.Bauschlicher (ref.III.1), P.Jeffrey Hay y R.L.Martin (ref.III.2), S.P.Walch y col (ref.III.3) y H.Basch (ref.III.4), se insiste en la necesidad de conocer con precisión las constantes espectroscópicas de los estados electrónicos de dicha molécula. Dado el solapamiento de las bandas vibrorotacionales de la misma, una medida directa de las constantes rotacionales requiere gran esfuerzo experimental. Este trabajo está en la línea del estudio de C.M.Brown and M.L.Ginter (ref. III.5), que basándose en consideraciones sobre las intensidades espectrales de las bandas, asigna valores estimados a las constantes  $B_e$ ,  $\alpha_e$  y  $r_e$  de los estados X, B, C, E y H de la molécula de Plata. Aportamos en este trabajo las constantes  $B_e$ ,  $\alpha_e$  y  $r_e$  del estado  $A(^1\Sigma_u^+)$  de dicha molécula, que no aparecen en el trabajo de Brown y Ginter, y de las cuales solo hay valores en la bibliografía reciente, que han sido obtenidos mediante cálculos.

El procedimiento empleado difiere del de Brown y Ginter en el modo de corrección al valor de la constante  $B_e$ , que se deduce de la regla de Badger (refs.III.6, III.7 y III.8) y de la fórmula de Morse-Clark (ref.III.9). En el artículo citado se corrige en función de las intensidades de las bandas y su relación con distintas series de Factores de Franck-Condon (FCF) calculados para distintas constantes rotacionales tomadas en el entorno de las estimadas. En este trabajo las constantes se corrigen mediante la adecuación del espectro obtenido experimentalmente, con una sintetización del mismo realizada por ordenador. Los datos así obtenidos son utilizados para deducir las diferencias entre las distancias internucleares de equilibrio de los estados

X ( $^1\Sigma_g^+$ ) y A ( $^1\Sigma_u^+$ ) de la molécula, al obtenerse los potenciales internucleares de dichos estados y el valor del  $r_0$  (radio internuclear) del sistema en estudio.

Se han calculado mediante el procedimiento semiclásico de Rydberg-Klein-Rees (RKR) (refs. III.10, III.11 y III.12) los FCF del sistema A ( $^1\Sigma_u^+$ )  $\rightarrow$  X ( $^1\Sigma_g^+$ ), y los r-centroides utilizando la aproximación r-centroide llegando a un comportamiento del momento electrónico de transición frente al r-centroide compatible con un valor constante dentro de los límites estudiados. Esto último, que parece ser una asunción previa del trabajo de Brown y Ginter, se presenta en este trabajo como un resultado posible. El procedimiento seguido hasta la obtención de la variación del momento electrónico de transición con el r-centroide ha sido el siguiente: se ha obtenido experimentalmente el espectro de emisión del sistema y debido al solapamiento que presentan las distintas bandas vibracionales, para obtener la intensidad correspondiente a cada una de ellas se ha realizado una simulación por ordenador del espectro experimental.

Por último se ha obtenido una temperatura para los niveles vibracionales del estado superior, considerando para la población de estos niveles la distribución de Maxwell-Boltzmann, cuyo valor ha sido del mismo orden que el valor de la temperatura rotacional obtenida al simular la molécula, pudiendo concluir que en las condiciones experimentales en que se ha realizado este trabajo se ha comprobado que las poblaciones rotacionales y vibracionales del estado A ( $^1\Sigma_u^+$ ) de Ag<sub>2</sub> pueden describirse por una distribución de Boltzmann con una temperatura rotovibracional.

El capítulo se ha estructurado de la forma siguiente: en los apartados III.2 y III.3 se describe la base teórica utilizada para la sintetización del espectro experimental. En el apartado III.4 se describe el sistema de la molécula en estudio y se comentan las características que presenta su espectro. A continuación un apartado donde se describe el dispositivo experimental, III.5. En el apartado III.6 se explica como se obtienen las intensidades relativas de las bandas. En III.7 se dan las constantes rotacionales resultantes de la simulación y el

valor de  $r_e$  para el estado excitado A ( $^1\Sigma_u^+$ ) en estudio. En el III.8 se procede al cálculo de los factores de Franck-Condon y los r-centroides. En III.9 se obtiene la variación del momento electrónico de transición con el r-centroide, utilizando los resultados de los apartados III.7 y III.8; y por último se presenta la temperatura obtenida para los niveles vibracionales del estado superior en el apartado III.10, dando en el III.11 las referencias correspondientes a este capítulo.

### III.2 HAMILTONIANO Y BASE DE ORDEN CERO

Para una molécula diatómica el Hamiltoniano, teniendo en cuenta las distintas contribuciones, se puede escribir de la siguiente forma (ref.III.6, 13):

$$H_{\text{Total}} = T + V_{\text{NN}} + V_{\text{Ne}} + V_{\text{ee}} + H_{\text{relat}} \quad [\text{III.1}]$$

donde los términos V representan las interacciones núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón, y T representa la energía cinética total.  $H_{\text{relat}}$  contiene todas las interacciones en las que intervienen los espines nucleares y electrónicos.

En el sistema de coordenadas del centro de gravedad y de las masas reducidas correspondientes, podemos escribir que el Hamiltoniano es:

$$H_{\text{Total}} = H_{\text{T}} + H_{\text{e}} + H_{\text{N}} + H_{\text{relat}} \quad [\text{III.2}]$$

donde  $H_{\text{T}}$  es el hamiltoniano de la energía cinética del centro de masas,  $H_{\text{N}}$  es el de la energía cinética relativa de los núcleos y  $H_{\text{e}}$  es el correspondiente a la suma de la energía cinética de los electrones y de los potenciales de interacción núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón.

Puesto que la energía cinética del centro de masas no interviene en la estructura de los espectros el Hamiltoniano de traslación,  $H_{\text{T}}$ , puede ignorarse; con lo cual la ecuación de Schrödinger que hay que resolver es:

$$H \psi = \left[ H_e + H_N + H_{\text{relat}} \right] \psi = E \psi \quad [\text{III.3}]$$

$H_N$  para una molécula diatómica es:

$$H_N = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{AB}^2 = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{R}^2$$

donde A y B son los núcleos de la molécula,  $r$  la distancia internuclear,  $\mu$  la masa reducida y  $\vec{R}^2$  es el momento orbital nuclear.

Para resolver la ecuación [III.3] se utiliza la teoría de las perturbaciones, para lo cual se descompone  $H$  en suma de un hamiltoniano de orden cero,  $H_0$ , diagonalizable en una base de funciones de onda de orden cero  $\{\psi_0\}$ , más otro hamiltoniano perturbador  $V$ .

Para encontrar el  $H_0$  y las  $\psi_0$  escribimos el hamiltoniano en la forma:

$$H_0 = T_e + T_N + V(x_i; r) \quad [\text{III.4}]$$

donde los términos  $T_e$  representan las energías cinéticas relativas de los electrones y de los núcleos,  $V(x_i; r)$  es la energía potencial total del sistema;  $x_i$  son las coordenadas de los electrones y  $r$  la distancia internuclear.

Además se utiliza la aproximación de Börn-Oppenheimer, basada en los diferentes órdenes de magnitud de los diferentes movimientos que aparecen en una molécula diatómica, dado que el movimiento de los núcleos es mucho más lento que el de los electrones. El movimiento de los electrones puede considerarse instantáneo frente a la vibración de los núcleos, que a su vez esta última es casi instantánea frente a la rotación de la molécula.

Considerando en primer lugar los núcleos atómicos fijos, con lo que la distancia internuclear  $r$  es constante, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para los electrones moviéndose en el campo de los núcleos es de la forma

(ref.III.14):

$$\left[ T_e + V(x_1, r) \right] \psi_e(x_1, r) = E_{n\Lambda}^e(r) \psi_e(x_1, r)$$

donde  $\Lambda$  es el valor absoluto de la proyección del momento angular electrónico  $L$  sobre el eje de simetría molecular.

La energía  $E_{n\Lambda}^e(r)$  considerada como función de  $r$  suministra la curva de potencial del estado electrónico  $n\Lambda$ . El número cuántico  $\Lambda$  permite clasificar los estados electrónicos moleculares (estados  $\Sigma, \pi, \Delta, \dots$ ).

En segundo lugar la función de onda total se puede aproximar por el producto de dos funciones: la función electrónica  $\psi_e$  y la función nuclear  $\psi_N$ .

$\psi_e$  está caracterizada por el valor propio  $\Lambda$  de la componente entre el eje internuclear del momento orbital electrónico (ref.III.6), y de números cuanticos adicionales; depende funcionalmente de las coordenadas de los electrones.

$\psi_N$  solo depende de las coordenadas nucleares y de la distancia internuclear.

$$\psi = \psi_{e,n\Lambda}(x_1; r) \cdot \psi_N \quad \text{Hipótesis de Börrn-Oppenheimer}$$

Y por último se utiliza la aproximación:

$$H_N \psi_e \psi_N \approx \psi_e H_N \psi_N$$

que se traduce en despreciar la interacción entre la vibración de los núcleos y el movimiento de los electrones, llegando a obtener la ecuación de onda nuclear

$$\left( H_N + E_{n\Lambda}^e \right) \psi_n = E_c \psi_n \quad [\text{III.5}]$$

Como no se considera el espín  $\vec{S}$ ,  $H_N$  se puede descomponer en dos sumandos  $H_{vib}$  y  $H_{rot}$ , y las funciones de onda  $\psi_n$  se pueden expresar como producto de una parte radial (función de onda vibracional) y otra parte angular (función de onda rotacional).



La expresión [III.5] se puede expresar:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{R}^2 + E_{n\Lambda}^e(r) \right] \psi_e \psi_n = E \psi_e \psi_n \quad [\text{III.6}]$$

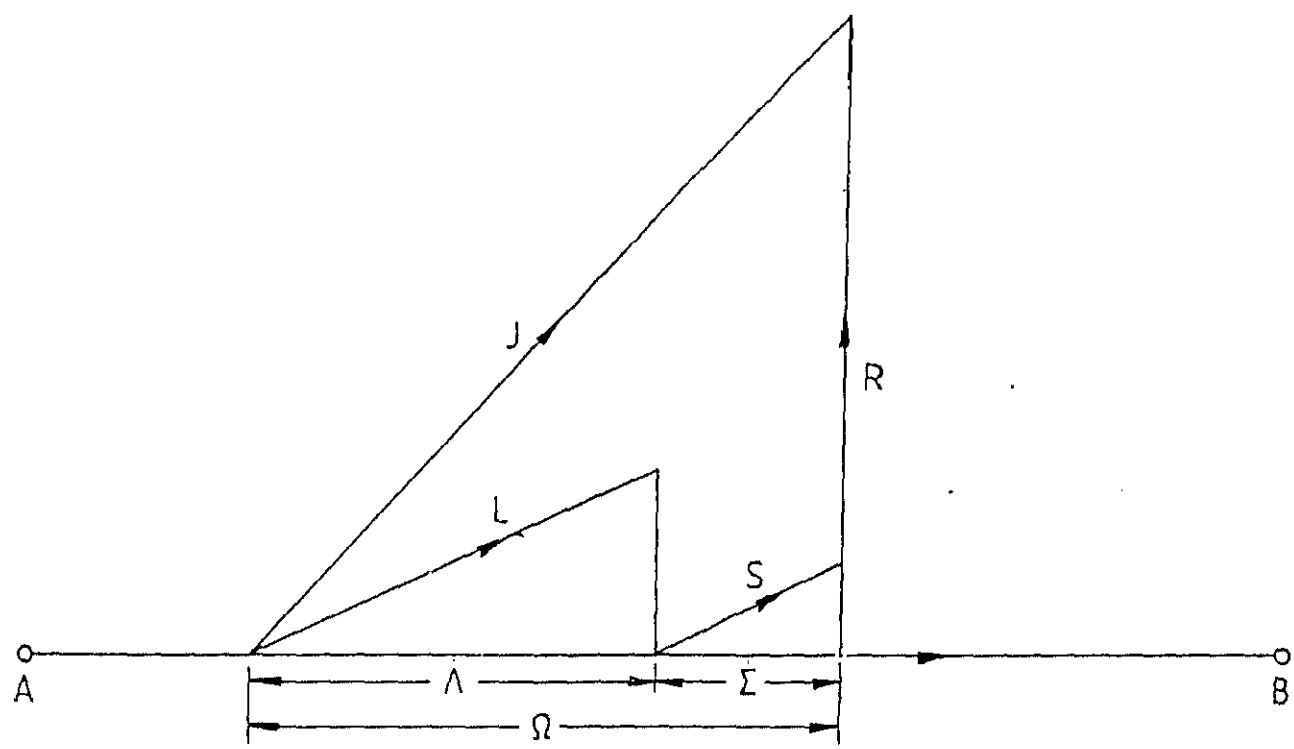
donde  $\mu$  es la masa reducida y  $\vec{R}$  el momento angular nuclear.

Como la hipótesis de Börn-Oppenheimer proporciona la aproximación de orden 0, para realizar un cálculo perturbativo que tenga en cuenta aquellas interacciones en las que intervienen los espines, se introducirían las interacciones espín-orbita, espín-espín y espín-rotación.

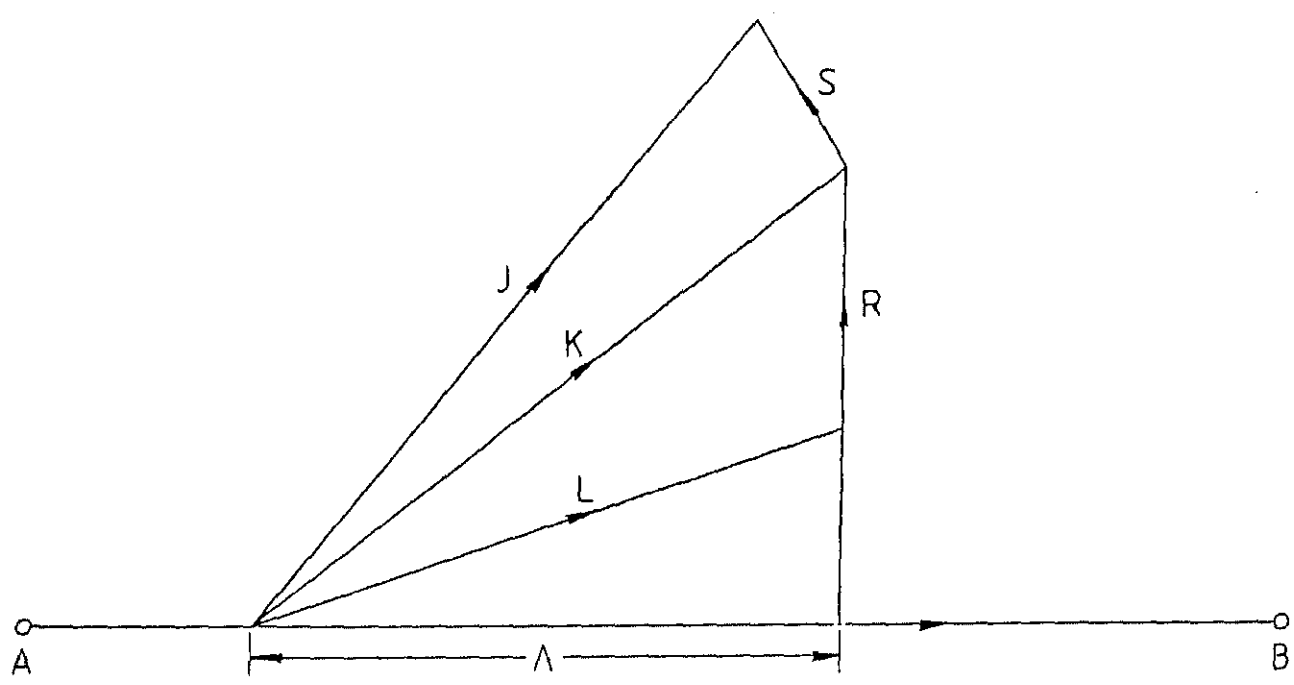
La introducción del espín electrónico  $\vec{S}$  se realiza de diversas formas según la intensidad con la que se acople con el eje internuclear de la molécula. Un acoplamiento fuerte nos conduce al caso (a) de Hund, uno débil al caso (b) de Hund. En el caso en que la interacción entre  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  sea más fuerte que la interacción de cada uno de ellos con el eje internuclear, se obtienen los casos (c) y (e) de Hund, según que la resultante de  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  se acopla al eje internuclear o al eje de rotación respectivamente; el caso (d) de Hund ocurre cuando el acoplamiento entre  $\vec{L}$  y el eje internuclear es muy débil, y  $\vec{L}$  interacciona fuertemente con el eje de rotación (ref.III.6).

Existen dos tratamientos clásicos diferentes para el cálculo perturbativo, según se escoja una base en la que se mantenga la factorización de la función total de onda y en la que la parte electrónica es función propia de  $S^2$  y de  $S_z$ , caso (a) de Hund, o se elija la base en la que la función de onda ya no es factorizable en parte electrónica y parte rotacional, y sea función propia de  $L_z$ ,  $S^2$ ,  $J^2$ ,  $J_z$  y de un nuevo operador angular  $K^2 = (J + S)^2$ , caso (b) de Hund; en la figura III.1 se presenta la representación vectorial de estas dos bases.

El inconveniente de estos dos modelos es que ninguno de los dos describe perfectamente a la molécula, y que incluso la bondad de uno u otro cambia al variar  $J$ .



Caso (a) de Hund



Caso (b) de Hund

Figura III.1 Representación vectorial de las bases (a) y (b) de Hund

La solución propuesta por Féménias (ref.III.13) consiste en: Como en el caso (a) de Hund se tiene  $\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{R}$ , donde  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ ; siendo  $\Sigma$  el número cuántico de la componente  $S_z$ . En este tipo de acoplamiento, la parte electrónica  $\psi_e$  es función propia de  $\vec{S}^2$  y de  $S_z$  con números cuánticos respectivos  $S$  y  $\Sigma$ . La función de onda en este caso tiene la forma:

$$\psi^{(a)} = \psi_{e, n\Lambda\Sigma}(x_1, \sigma_1; r) \psi_{vib, v}(r) \psi_{rot, \Omega JM}(\alpha, \beta, \gamma) \quad [III.7]$$

donde

$$\psi_{rot, \Omega JM}(\alpha, \beta, \gamma) = \left[ \frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} \cdot \mathcal{D}_{\Omega M}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad [III.8]$$

, siendo  $\mathcal{D}_{\Omega M}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma)$  el elemento de matriz  $\Omega M$  de la representación irreducible  $\mathcal{D}^{(J)}$  del grupo de rotaciones finitas y  $(\alpha, \beta, \gamma)$  son los ángulos de Euler (ref.III.15). Estas funciones  $\psi^{(a)}$  son propias de los operadores  $J^2$ ,  $S^2$ ,  $J_z$ ,  $S_z$  y  $L_z$ , con autovalores  $J(J+1)$ ,  $S(S+1)$ ,  $\Omega$ ,  $\Sigma$  y  $\Lambda$ , respectivamente.

Se considera ahora el hamiltoniano total en que los elementos de matriz  $(H_{ij})$  se han calculado, utilizando la base  $(\psi_i^{(a)})$  correspondiente a este caso (a) de Hund. La matriz del hamiltoniano se descompone en bloques diagonales en  $J$ , basándose en que, como  $\vec{J}$  es una constante del movimiento, no puede haber elementos fuera de dichas diagonales; las líneas y columnas de estos bloques están clasificadas por el valor de  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ . Dentro de cada bloque se calculan todos los elementos de matriz, tanto diagonales como no diagonales, y se resuelve la ecuación secular:

$$| (H_{ij} - \lambda E) | = 0 \quad [III.9]$$

, que proporciona la energía y las autofunciones como combinaciones lineales de funciones de la base (a) de Hund, para las que se pueden escribir expresiones cerradas de la intensidad de una transición radiativa.

El procedimiento numérico utilizado para resolver la ecuación secular es el método de iteración de Jacobi (ref.16), al

que se le exige una convergencia del orden de  $10^{-8}$ .

### III.3 INTENSIDAD DE LAS LINEAS ESPECTRALES DE LAS MOLECULAS DIATOMICAS

La intensidad de una línea espectral en una molécula diatómica, bien sea una línea de emisión o una línea de absorción, viene dada por:

$$I \propto | \langle \psi_{n,v',J}, M_e(r) | \psi_{n,v,J} \rangle |^2 \quad [\text{III.10}]$$

en donde  $\psi_{n,v,J}$  es la función de onda total de un estado particular de la molécula y  $M_e(r)$  es el operador momento dipolar electrónico.

Según la aproximación de Börn-Oppenheimer, se puede escribir

$$\psi_{n,v,J} = \psi_{\text{elec}}(R,r) \psi_{\text{vib}}(R) \psi_{\text{Rot}}(\theta,\varphi)$$

en donde la forma concreta de

$$\psi_{\text{elec}}(R,r) \psi_{\text{rot}}(\theta,\varphi)$$

depende del tipo de acoplo que se considere entre los distintos momentos angulares.

Existen distintos tipos de acoplo a los que ya se ha hecho referencia anteriormente, el denominado caso (a) de Hund en el que hay que fijarse, porque la base de autofunciones utilizada es a la que se refieren todos los cálculos, sea cual sea el tipo de acoplo considerado; el esquema de este caso puede verse en la Figura III.1. La base de autofunciones es:

$$\text{Base normal } |(L)\Lambda S \Sigma ; \Omega J M \rangle$$

$$\begin{aligned} \text{Base inversa } |(L)-\Lambda S -\Sigma ; \Omega J M_1 \rangle &= \\ &= (-1)^{L+\Lambda} (-1)^{S+\Sigma} | L \Lambda S \Sigma ; \Omega J M_1 \rangle \end{aligned}$$

en donde

$$|\Omega \ J \ M\rangle = \left[ \frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} \cdot \mathcal{D}_{\Omega M}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma)$$

$\Omega$ : autovalor de  $J_z$  ( en el referencial ligado a la molécula)

$J$ : autovalor de  $J^2$

$M$ : autovalor de  $J_z$  ( en el Sistema de referencia del laboratorio)

$\alpha, \beta, \gamma$ : ángulos de Euler, que sitúan al eje internuclear

$\mathcal{D}_{\Omega M}^{(J)}$ : representaciones en el espacio de coordenadas de los elementos de matriz de las rotaciones finitas

Con todos estos antecedentes, y en el caso del acoplo de tipo (a) de Hund , queda que:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n,v,J} | M_e(r) | \psi_{n,v,J} \rangle &= \\ &= \langle \psi_v, | \langle (L') \ \Omega' S' \Sigma'; \Omega' J' M' | M_e(\vec{r}) | (L) \ \Omega S \Sigma; \Omega J M \rangle | \psi_v \rangle \end{aligned}$$

[III.11]

y, como  $\vec{M}_e(\vec{r}) = \sum_{R=1}^3 M_R \vec{u}_R$  , se calcula primero el elemento de matriz para una sola componente  $M_R$  . Siendo  $M_R$  en términos de sus componentes en el sistema de referencia de la molécula :

$$M_R = \sum_{S=0,\pm 1} \mu_S(\vec{r}, \vec{R}) \mathcal{D}_{\Omega M}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma)$$

donde se han separado las variables radiales de los angulares.

Sustituyendo y separando la parte con dependencia radial de la angular nos queda:

$$\begin{aligned} \langle \psi_v, | \langle (L') \Lambda' S' \Sigma'; \Omega' J' M' | M_R | (L) \Lambda S \Sigma; \Omega J M \rangle | \psi_v \rangle &= \\ = \sum_{S=0,\pm 1} \langle \psi_v | \langle (L') \Lambda' S' \Sigma' | \mu_S(\vec{r}, \vec{R}) | (L) \Lambda S \Sigma | \psi_v \rangle \langle \Omega' J' M' | \mathcal{D}_{SR}^{(1)} | \Omega J M \rangle \end{aligned}$$

[III.12]

Ahora bien:

$$\begin{aligned}
\langle \Omega' J' M' | \mathcal{D}_{SR}^{(1)} | \Omega J M \rangle &= \frac{[(2J'+1)(2J+1)]^{1/2}}{8\pi^2} \times \\
&\times \int_{\alpha=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi} \int_{\gamma=0}^{2\pi} \mathcal{D}_{\Omega'M'}^{(J')} \mathcal{D}_{SR}^{(1)} \mathcal{D}_{\Omega M}^{(J)} d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma = \\
&= (-1)^{\Omega'-M'} [(2J'+1)(2J+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & S & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & R & M \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

y como por otra parte

$$\langle \psi_v, | \langle (L') \Omega' S' \Sigma' | \mu_s | (L) \Omega S \Sigma | \psi_v \rangle$$

se puede separar, en la aproximación r-centroide, como:

$$Res(\bar{R}) q_{vv}, \quad q_{vv} = \langle v' | v \rangle$$

en donde  $q_{vv}$ , es el denominado factor de Franck-Condon (FCF), y  $Res(\bar{R})$ , el momento electrónico de transición:

$$Res(\bar{R}) = \langle (L') \Lambda' | \mu_s(\bar{R}) | L \Lambda \rangle \delta_{S'S} \delta_{\Sigma'\Sigma}$$

siendo  $\bar{R}$  el r-centroide; en el apartado III.8.1 se explica la aproximación r-centroide utilizada en este trabajo.

Haciendo todas las sustituciones llegamos a que la expresión [III.12] se puede escribir como

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \langle (L') \Lambda' S' \Sigma'; \Omega' J' M' | M | (L) \Lambda S \Sigma; \Omega J M \rangle | \psi \rangle &= \\
= \sum_{S=0, \pm 1} Res(\bar{R}) q_{vv} (-1)^{\Omega'-M'} [(2J'+1)(2J+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & S & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & R & M \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

[III.13]

en donde estan ya separadas

- Parte electrónica:  $Res(\bar{R})$  (momento electrónico de transición)
- Parte vibracional:  $q_{v,v'}$ , (factor de Franck-Condon)
- Parte rotacional:

$$(-1)^{\Omega' - M'} \left[ (2J' + 1) (2J + 1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & S & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & R & M \end{pmatrix}$$

y como por el teorema de Wigner-Eckart (ref.III.17) se sabe que:

$$\begin{aligned} \langle \langle \quad ; \Omega' J' | | \bar{M} | | \quad ; \Omega J \rangle \rangle &= (-1)^{M' - J'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & R & M \end{pmatrix}^{-1} \times \\ \times \langle \psi | \langle (L') \Lambda' S' \Sigma' ; \Omega' J' M' | M | (L) \Lambda S \Sigma ; \Omega J M \rangle | \psi \rangle \end{aligned}$$

se obtiene definitivamente que:

$$\begin{aligned} M(a, a) &= \\ &= \sum_{s=0, \pm 1} \langle \text{Res}(\bar{R}) \rangle q_{vv} (-1)^{\Omega' - M'} \left[ (2J' + 1) (2J + 1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & S & \Omega \end{pmatrix} \delta_{s's} \delta_{\Sigma'\Sigma} \end{aligned} \quad [\text{III.14}]$$

Como  $|(L) \Lambda S \Sigma ; \Omega J M \rangle \equiv {}^{2S+1} \Lambda_{\Omega} | J M \rangle$ , de la expresión [III.14] se deduce que en una transición permitida del tipo  $a \rightarrow a$  debe verificarse al menos que  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta \Sigma = 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  y  $\Delta \Omega = 0, \pm 1$

Finalmente, aplicando las reglas de los simbolos 3-j y elevando al cuadrado

$$\begin{aligned} | \langle \psi_{n,v,J'} | M_e(\vec{r}) | \psi_{n,v,J} \rangle |^2 &= \sum_R | \langle A | M_R | B \rangle |^2 = \\ &= \sum_R \left[ (-1)^{M' - J'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & R & M \end{pmatrix} M(a, a) \right]^2 = \\ &= M^2(a, a) \sum_R \left( \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & R & M \end{pmatrix} \right)^2 \end{aligned}$$

y sumando para todas las polarizaciones, la expresión [III.10] queda:

$$I \propto \sum_{M' M} M^2(a, a) \sum_R \left( \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & R & M \end{pmatrix} \right)^2 = \sum_M M^2(a, a) \sum_{M' R} \left( \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & R & M \end{pmatrix} \right)^2 \quad \downarrow$$

(ref.III.17)

$$= \sum_M M^2(a,a) \frac{1}{(2J'+1)} = M^2(a,a) \underbrace{\sum_M \frac{1}{(2J'+1)}}_1 = M^2(a,a) =$$

$$= R_{es}^2 q_{v',v}^2 (2J'+1) (2J+1) \left( \begin{matrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & S & \Omega \end{matrix} \right)^2 \quad [III.15]$$

En esta última expresión, al producto

$$S_{J',J} = (2J'+1) (2J+1) \left( \begin{matrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & S & \Omega \end{matrix} \right)^2 \quad [III.16]$$

se le denomina fuerza de línea o factor de Hönl-London,  $S_{J',J}$ , expresión en la que las reglas de selección para transiciones en la base (a) de Hund resumidas son las siguientes:  $\Delta S' = 0$   $\Delta \Sigma' = 0$ ,  $\Delta \Omega' = 0, \pm 1$ ,  $\Delta J' = 0, \pm 1$ ; si  $\Omega' = \Omega = 0$  entonces  $J' = 0 - J = 0$  está prohibida.

Por tanto puede escribirse finalmente que:

$$I = \text{cte } R_{es}^2 q_{v',v}^2 S_{J',J} \quad [III.17]$$

#### III.4 SISTEMA $A(^1\Sigma_g^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$ DE LA MOLECULA $Ag_2$ . DESCRIPCION DE LOS ESTADOS

El átomo de Plata, de número atómico 47, tiene en su estado fundamental la configuración  $[Kr] 4d^{10} 5s^2 S_{1/2}$  y en su primer estado excitado  $[Kr] 4d^{10} 5p^2 P_{1/2}^0$ .

Dentro de la teoría de orbitales moleculares el estado electrónico fundamental de la molécula de  $Ag_2$  proviene de los niveles atómicos  $Ag(^2S_{1/2}) + Ag(^2S_{1/2})$ , y tiene la siguiente configuración:

$$(5s\sigma)^2 \quad {}^1\Sigma_g^+$$

y el estado excitado proviene de los niveles atómicos  $Ag(^2S_{1/2}) + Ag(^2P_{1/2}^0)$  con la configuración siguiente:



5s $\sigma$  5p $\sigma$

$1\Sigma_u^+$

En una banda electrónica las reglas de selección para las transiciones rotacionales son: si  $\Lambda \neq 0$  en al menos uno de los estados, se cumple que  $\Delta J = 0, \pm 1$  estando prohibida la transición  $0 \rightarrow 0$ . Si  $\Lambda = 0$  en ambos estados, entonces  $\Delta J = 0$  está prohibida y  $\Delta J = \pm 1$ .

Por tanto, el espectro de este sistema presenta la rama R, correspondiente a transiciones en las  $\Delta J = 1$  y la rama P correspondiente a las transiciones en las que  $\Delta J = -1$ . En la figura III.2 aparece el diagrama de niveles de energía de la estructura fina de una banda vibrorotacional para el sistema en estudio.

Como es sabido, las frecuencias de las transiciones de las ramas R y P vienen dadas por las expresiones (ref.III.6)

$$\begin{aligned} \Delta J = +1 \quad \nu_R &= \nu_0 + 2B'_v + \left( 3B'_v - B''_v \right) J + \left( B'_v - B''_v \right) J^2 \quad (\text{cm}^{-1}) \\ J &= 0, 1, \dots \end{aligned} \quad [\text{III.18}]$$

$$\begin{aligned} \Delta J = -1 \quad \nu_P &= \nu_0 - \left( B'_v + B''_v \right) J + \left( B'_v - B''_v \right) J^2 \quad (\text{cm}^{-1}) \\ J &= 1, 2, \dots \end{aligned} \quad [\text{III.19}]$$

donde  $\nu_0$  es una cantidad constante para una transición vibracional específica, que se suele denominar origen de banda o línea cero;  $B'_v$  y  $B''_v$  son las constantes rotacionales para el nivel vibracional  $v$ , del estado excitado y del fundamental respectivamente, expresiones que permiten estimar la separación existente entre dos líneas rotacionales de una banda vibracional y apreciarse cuantas líneas rotacionales hay que considerar en el cálculo de las bandas vibracionales, como más tarde se indicará.

Las bandas del sistema  $A(1\Sigma_u^+) \rightarrow X(1\Sigma_g^+)$  de  $\text{Ag}_2$ , cuya identificación ya fué realizada por J. Ruamps (1952) (ref.III.18), B. Kleman (1955) (ref.III.19) y recogida posteriormente por R.W.B. Pearse y col (ref.III.20), aparecen en el espectro obtenido experimentalmente en este trabajo y se encuentran completamente

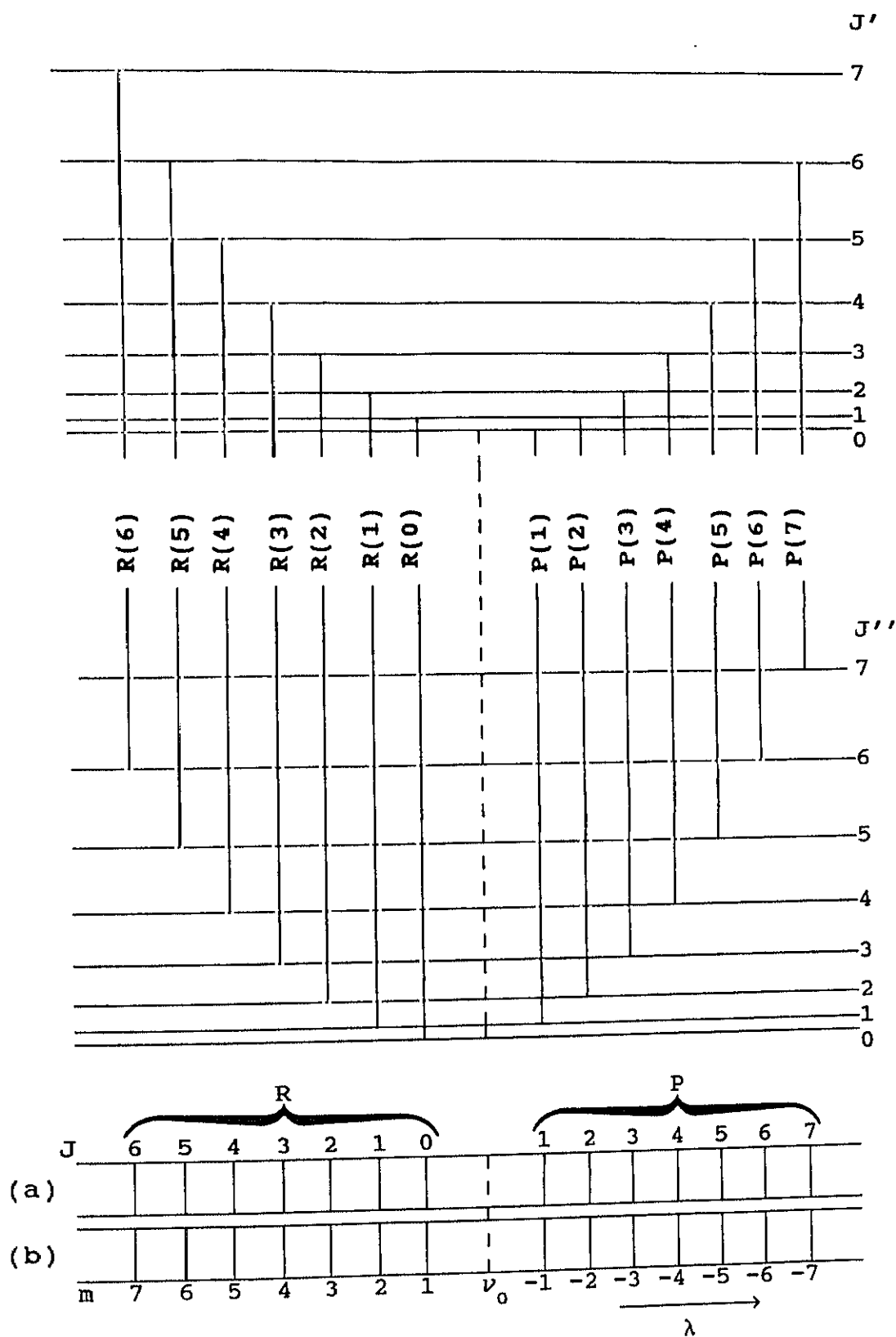


Figura III.2 Diagrama de niveles de la estructura fina de una banda vibrorotacional para  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$

solapadas formando grupos bien delimitados, con incrementos de  $v = \dots -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$ . En este espectro, las líneas de la Plata atómica aparecen junto con líneas del Neón neutro y ionizado, que era el gas de llenado de la lámpara.

Para dar un valor a las intensidades de las distintas bandas individuales hay que recurrir a separar la contribución individual de cada una de ellas, utilizando la técnica de sintetización presentada en este trabajo, en la cual se calcula la intensidad de cada una de las bandas por separado y se procede a sumar todas las contribuciones, dando a cada una de ellas un "peso" que se determina experimentalmente; este peso se fija obligando a que el espectro sintetizado y el obtenido experimentalmente coincidan salvo en las líneas atómicas.

En la figura.III.3 se presenta parte del espectro de este sistema obtenido experimentalmente, indicando para cada banda los valores de los números cuánticos vibracionales.

### III.5 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para obtener el espectro de emisión del sistema  $A(^1\Sigma_v^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  de la molécula de  $Ag_2$  se utilizó como fuente luminosa una lámpara de cátodo hueco con ventana de cuarzo; el cátodo, de plata, era de forma cilíndrica con una longitud de 15 mm y un diámetro interno de 3 mm. El gas de llenado de la lámpara ha sido Ne a una presión de 10 Torr. La corriente con la que se hizo funcionar la lámpara fue de 8 mA.

El dispositivo formado por monocromador y sistema de detección de la luz es el mismo que el descrito en el capítulo I: monocromador tipo Czerny-Turner de red plana holográfica de 1800 trazas/mm, sistemas electrónicos formados por un preamplificador, un amplificador, un discriminador y un frecuencímetro. La detección de la luz se hizo en régimen de recuento de fotones individuales con un fotomultiplicador EMI 9558QB enfriado con hielo seco para disminuir el ruido.

INTENSIDAD (u.a.)

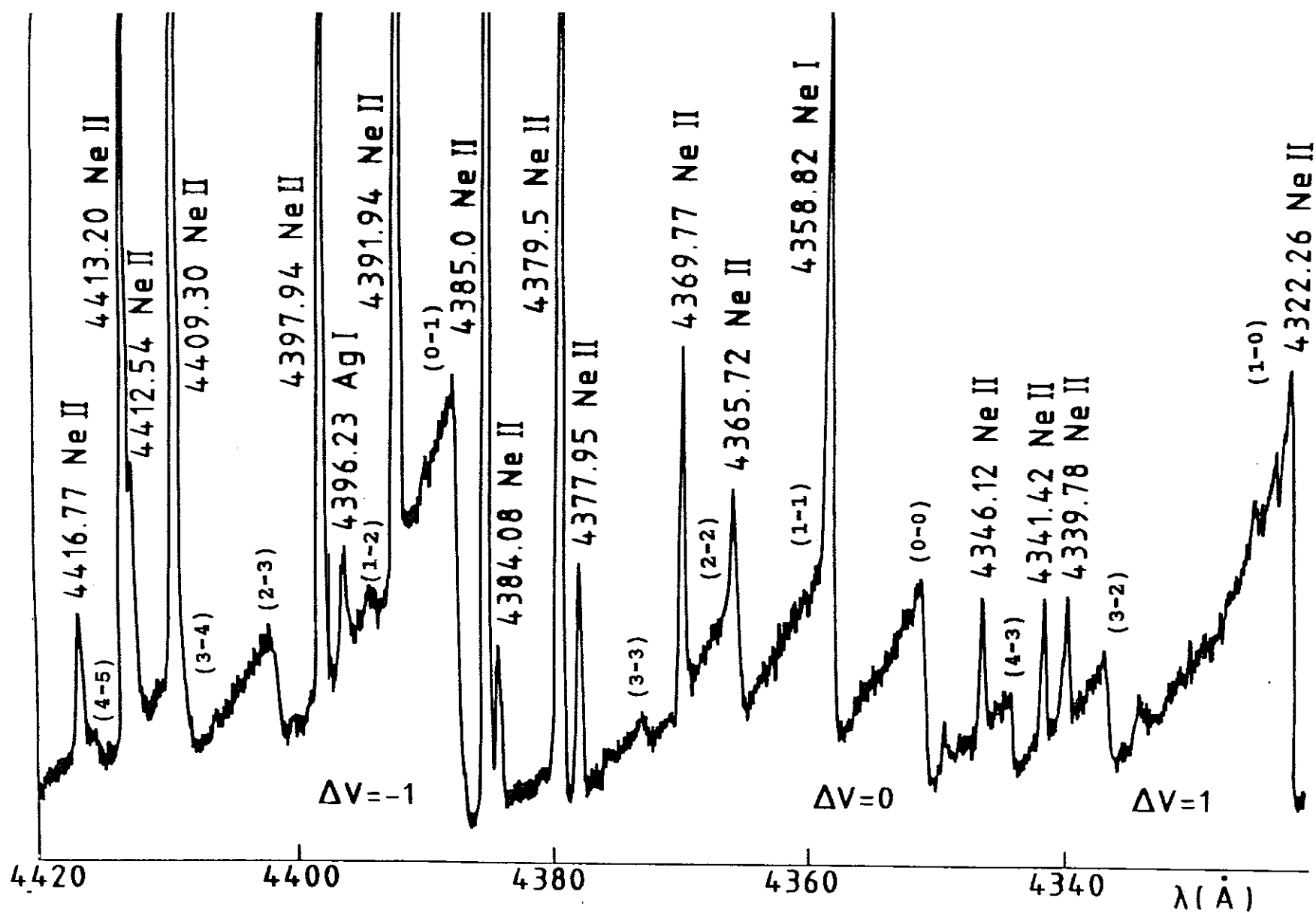


FIGURA III.3 Parte del espectro del sistema  $\text{A}(^1\Sigma_u^+) \rightarrow \text{X}(^1\Sigma_g^+)$  de  $\text{Ag}_2$

Como ya se ha comentado en el primer capítulo, la respuesta espectral del sistema en el intervalo de 2000 Å a 7000 Å se determinó mediante una lámpara de Deuterio y otra de Tungsteno previamente calibradas. Los esquemas de los diversos circuitos electrónicos, así como la eficiencia del sistema experimental puede observarse en las figuras I. 17, I.20, I.21, I.22, I.26 y I.27 de dicho capítulo, que aparecen en las páginas 84, 90-93, 97 y 98 de esta memoria.

El espectro del sistema  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  se manifiesta en la región 4200 Å a 4600 Å , en la cual el error estimado en la calibración es inferior al 3 % .

Superpuestas al espectro del sistema de la molécula de  $Ag_2$  aparecen líneas atómicas de Ag y de Ne en primero y segundo orden; estas últimas se eliminaron mediante un filtro de transmitancia cero para longitudes de onda inferiores a 3000 Å, y transmitancia aproximadamente del 93 % en la región en la cual se manifiesta el espectro de emisión del sistema estudiado; en la figura III.4 puede observarse la curva de transmitancia del filtro empleado.

### III.6 BANDAS MOLECULARES. MEDIDA DE LAS INTENSIDADES RELATIVAS DE LAS BANDAS

El espectro de emisión del sistema  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  se presenta en grupos claramente diferenciados. Cada grupo está formado por bandas solapadas que se caracterizan por tener el mismo valor de  $\Delta v$  . Se distinguen en el espectro 10 grupos en los que  $\Delta v$  toma los valores -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 y 4 . Las bandas presentan una cabeza caracterizada por una rápida subida hacia longitudes de onda corta y una lenta degradación hacia el rojo. En la figura III.3 , que muestra una parte de este espectro se pueden apreciar estas características.

Debido al solapamiento de las bandas y a la superposición de líneas atómicas no es posible medir directamente las intensidades relativas de cada banda. El procedimiento empleado

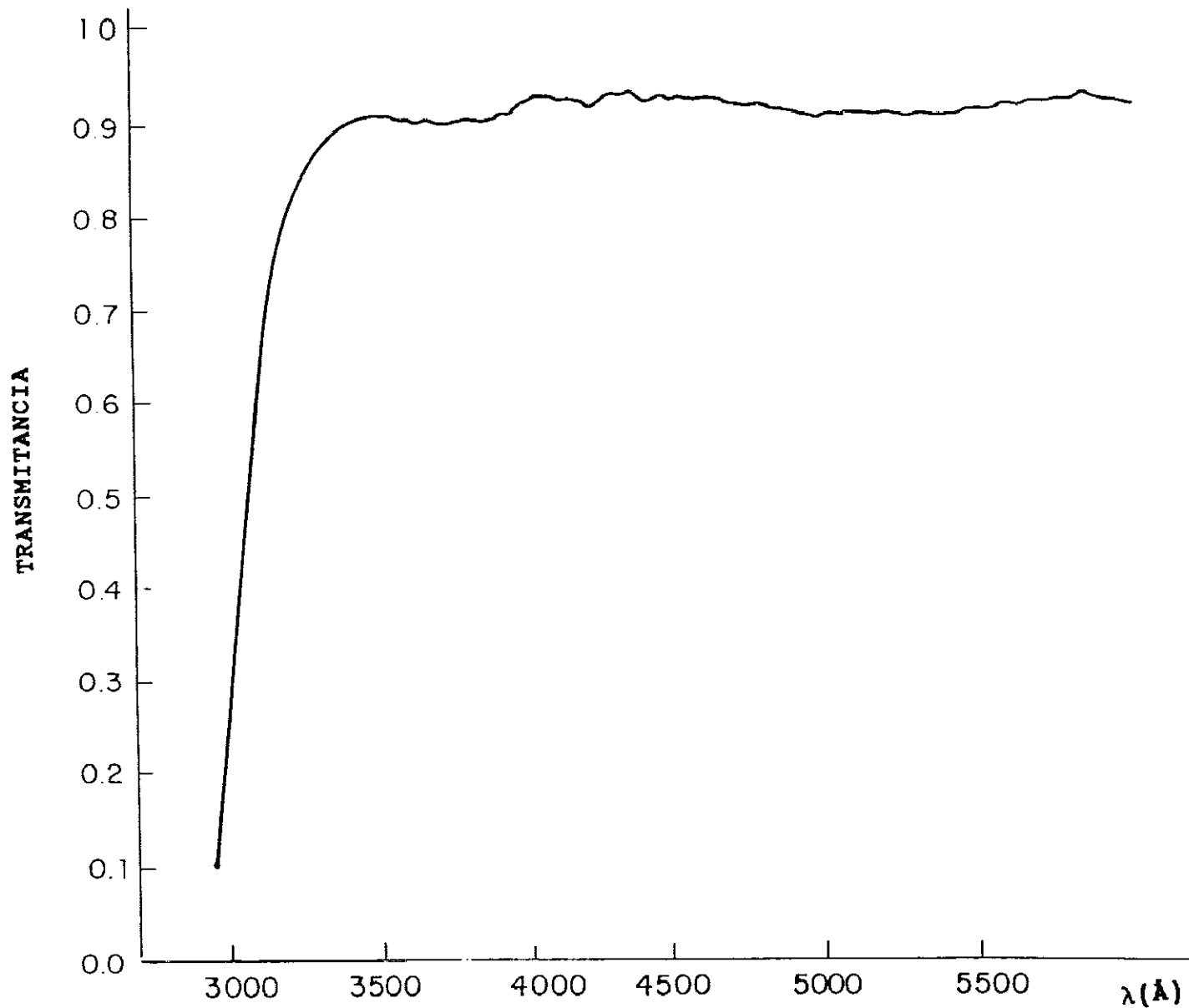


FIGURA III.4 Transmitancia del filtro utilizado para eliminar segundos órdenes

para la determinación y separación de las contribuciones a la intensidad de cada banda consiste en simular, por medio de un programa de ordenador, el espectro que debería obtenerse experimentalmente, considerando la superposición de este espectro simulado con el experimental; de esta forma se pueden dar valores de intensidades relativas para 33 bandas.

Para simular una banda molecular obtenida experimentalmente, se considera que las líneas tienen una forma y una anchura debidas al sistema experimental.

Suponiendo que el perfil de una línea puede representarse por una expresión gaussiana, se tiene:

$$I_{J',J''}(\lambda) = I_{J',J''} \exp \left( \frac{-\left(\lambda - \lambda_{J',J''}\right)^2}{2 \sigma^2} \right) \quad [\text{III.20}]$$

siendo  $\sigma$  la misma constante para todas las líneas, y que viene determinada por la resolución del sistema experimental.

La intensidad  $I_{J',J''}$  de una línea rotacional se calcula mediante la expresión:

$$I_{J',J''} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \frac{\nu_{J',J''}^3}{2J'+1} N_{J'} S_{J',J''} \left| \langle v' | R_e(r) | v'' \rangle \right|^2 \quad [\text{III.21}]$$

La distribución de la población de los estados depende en gran parte del mecanismo de excitación. Al utilizar en este trabajo una lámpara de cátodo hueco, se puede considerar que la población de los estados rotacionales excitados sigue la distribución de Boltzmann:

$$N_{J'} = \text{cte} (2J'+1) \exp \left[ \frac{-F(J')}{kT_e} \right]$$

donde  $F(J')$  es la energía del estado rotacional,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T_e$  la temperatura efectiva.

Para simular la forma de una banda obtenida experimentalmente, se considera que la banda está formada por la suma de todas las líneas rotacionales. Para todas las líneas rotacionales de la misma banda vibracional el factor  $|\langle v' | R_e(r) | v'' \rangle|^2$  es constante. Por lo tanto la forma completa de la banda viene expresada por:

$$I_{v',v''}(\lambda) = \text{cte} \sum_{J',J''} \nu_{J',J''}^3 S_{J',J''} \exp \left[ \frac{-F(J')}{kT_e} - \frac{(\lambda - \lambda_{J',J''})^2}{2\sigma^2} \right] \quad [\text{III.22}]$$

Para simular las bandas moleculares y calcular las intensidades relativas de dichas bandas se han utilizado cinco programas de ordenador llamados: Molécula, Dilatar, Pbm.bas, Suma y Máximo, que se encuentran recogidos en la ref.III.21, Apéndice III .1.

El programa llamado Molécula calcula las bandas moleculares utilizando la fórmula [III.20]. Primero calcula las frecuencias y las fuerzas de línea, para lo cual halla en primer lugar los autovalores y autovectores de la matriz del hamiltoniano. Hay que introducir las constantes espectroscópicas de los estados del sistema que se están estudiando y los niveles vibracionales de la banda que se quiere calcular; la suma se ha extendido sobre 300 líneas rotacionales para cada nivel vibracional. El valor tomado para  $\sigma$  ha sido  $0.37 \text{ \AA}$ , que viene determinado por la resolución del sistema experimental. La temperatura rotacional se utilizó como un parámetro que mediante sucesivos ajustes de la simulación al espectro experimental nos permite obtener su valor. La temperatura rotacional se promedió sobre los valores que mejor ajustaban las caídas de las bandas correspondientes a los grupos formados por  $\Delta v=0$ ,  $\Delta v=1$  y  $\Delta v=-1$ . Obteniendo finalmente un valor para  $T_e$  de  $(800 \pm 50) \text{ K}$ .

En la figura.III.5 puede verse una comparación del espectro simulado junto con el experimental para dichos grupos, indicándose el valor de  $\Delta v$  para cada grupo de bandas, así como las líneas atómicas que aparecen en él.



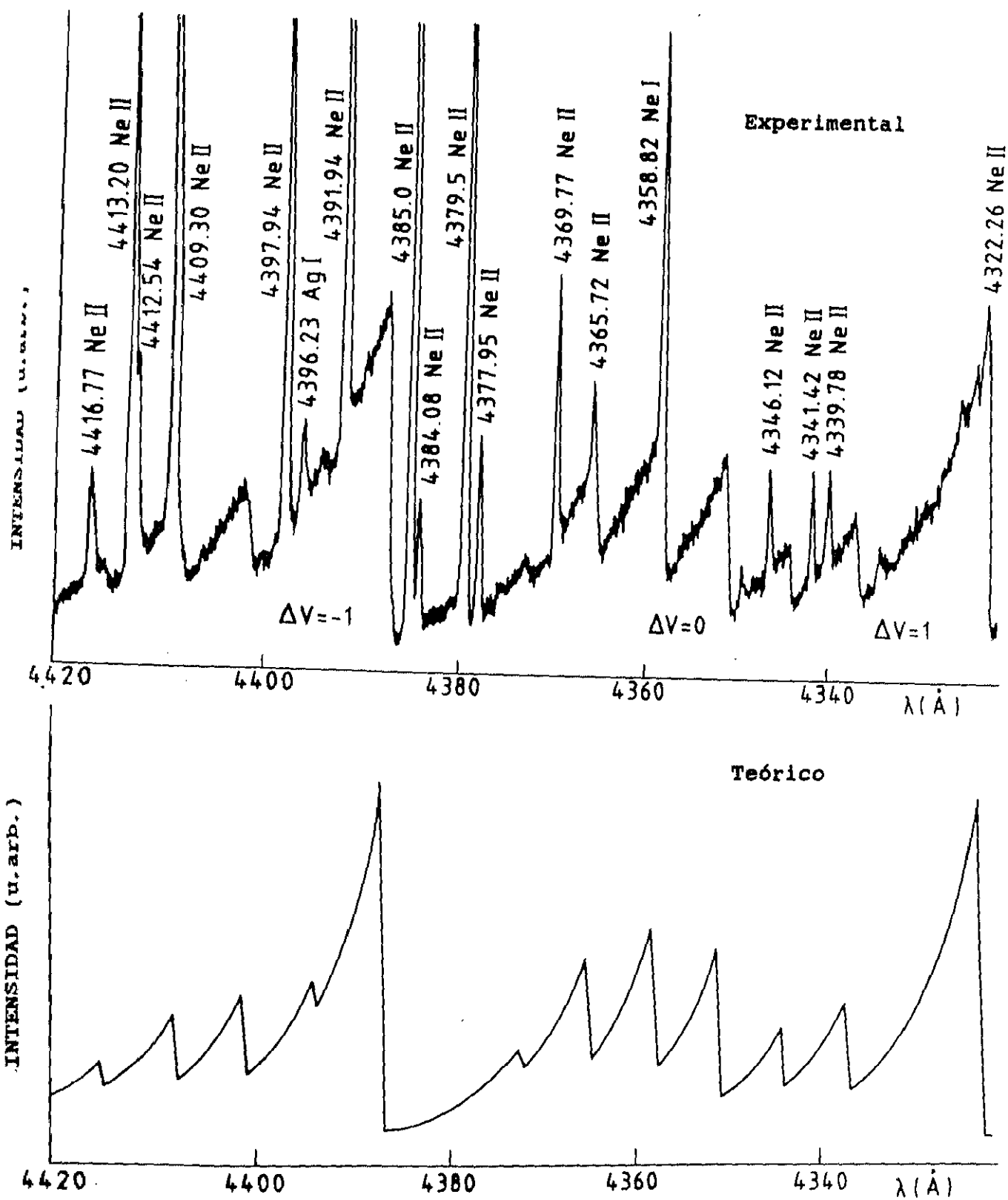


FIGURA III.5 Espectro experimental y simulado en la región 4340 Å a 4420 Å

El programa llamado Dilatar se utiliza para cambiar la escala horizontal a una unidad conveniente para hacer la comparación con el espectro experimental; va pidiendo los ficheros gráficos donde están los datos de las bandas que se quieren simular y los factores de escala para cada fichero.

Como el espectro obtenido hay que reducirlo a las dimensiones del experimental, se hace mediante el programa denominado Pbm.bas .

El programa llamado Suma suma unas bandas vibracionales con otras para reproducir el espectro experimental; para ello el programa pide los ficheros de la banda ya calculada y los factores por los que se debe multiplicar a cada una de las bandas. En la figura III.6 se muestra el proceso de simulación aquí descrito paso a paso, para las bandas cuyos números cuánticos vibracionales son 0-0, 1-1, 2-2 y 3-3; indicándose también por apartados el programa utilizado para llegar a dicho resultado. En la figura III.7 se muestra el espectro experimental y el simulado correspondiente a parte de  $\Delta v = 0$  y parte de  $\Delta v = 1$ ; indicándose para cada banda los valores de los números cuánticos vibracionales.

Por último, mediante el programa llamado Máximo se obtiene la intensidad en el máximo y la intensidad total de cada banda:

$$I_T(\lambda) = \sum_{v', v''} \alpha_{v', v''} I_{v', v''} \quad ; \text{ los valores de los parámetros } \alpha_{v', v''} \text{ se obtuvieron haciendo que la relación de las intensidades de los picos de cada banda, en cada grupo } \Delta v = \text{cte, reprodujera las relaciones experimentales.}$$

En la tabla III.1 se muestran los resultados obtenidos para las intensidades relativas de 33 bandas vibracionales, en las que  $v'$  toma valores de cero a seis y  $v''$  toma valores entre cero y siete.

### III.7 RESULTADOS DE LA SINTETIZACION

El espectro teórico se calculó usando diferentes conjuntos

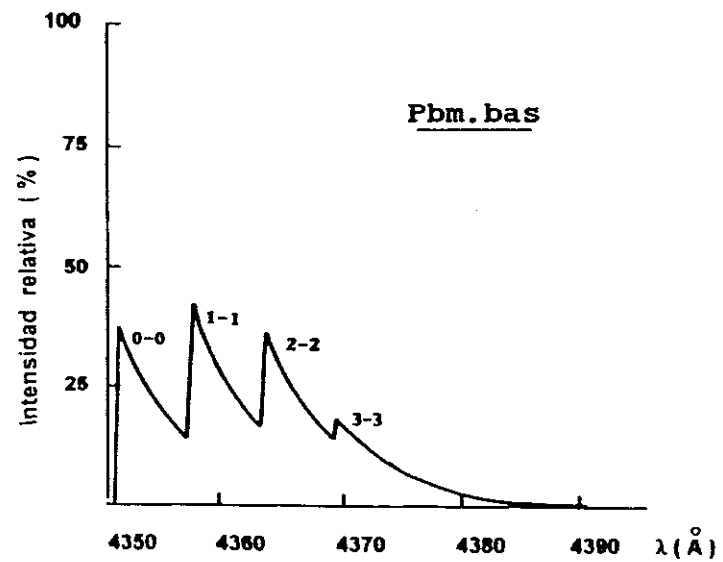
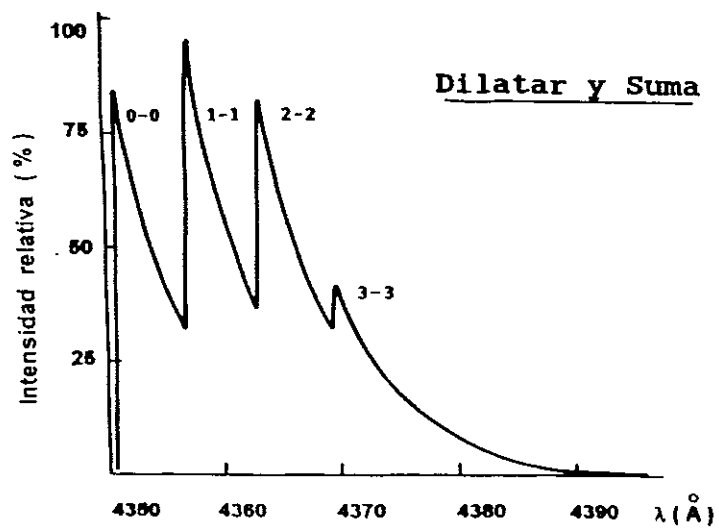
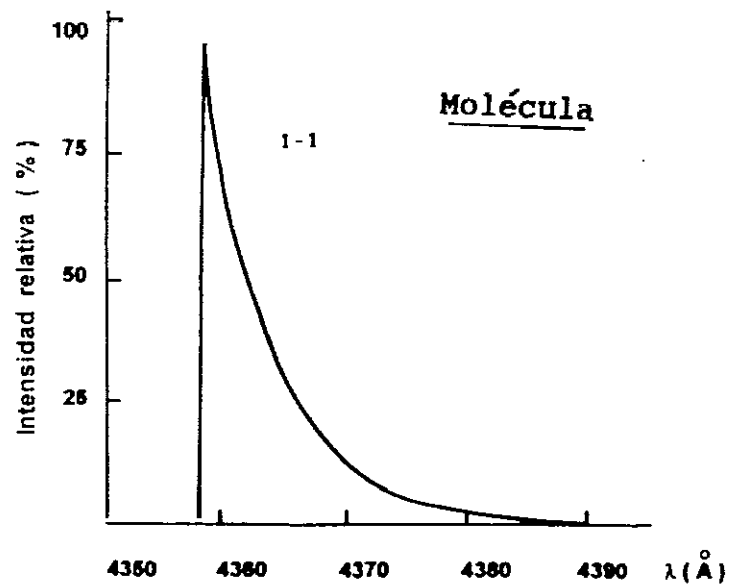
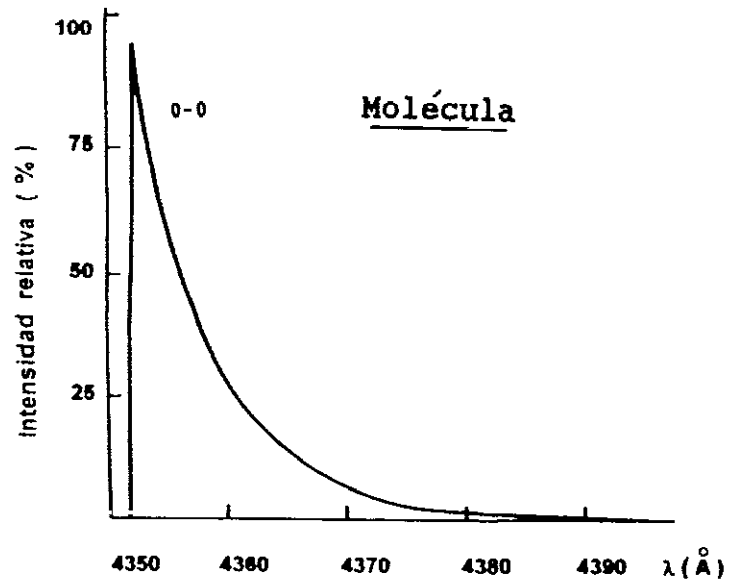


FIGURA III.6 Proceso de Simulación

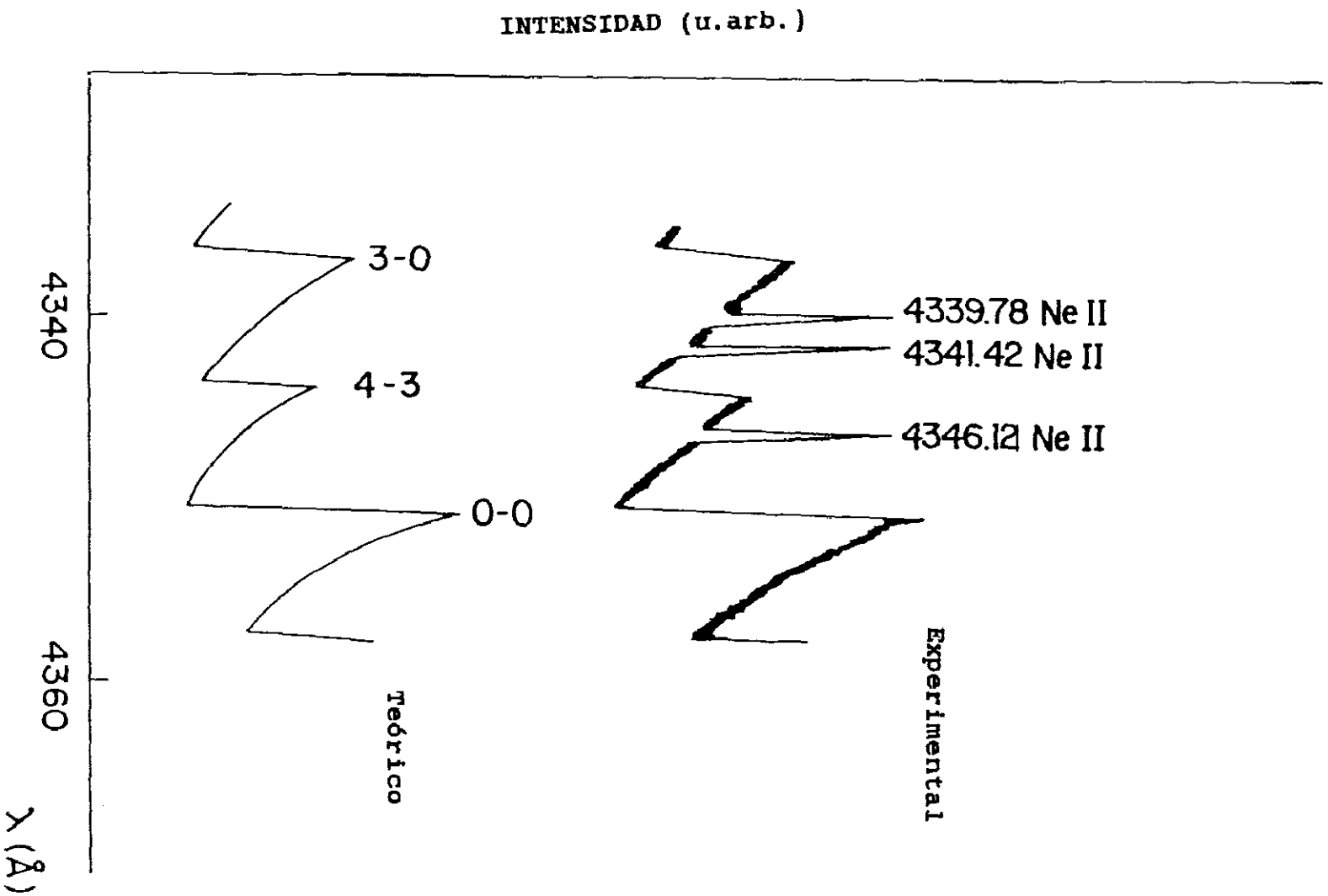


Figura. III. 7 Espectro experimental y simulado correspondiente a parte de  $\Delta v=0$  y  $\Delta v=1$

**TABLA III.1 Intensidades relativas de las bandas del sistema**  
 $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  de  $Ag_2$ .

Banda v'- v''	Longitud de onda de la cabeza de la banda (Å)	Intensidades (fotones/s)
0-0	4350.95	100
0-1	4387.56	196 ± 12
0-2	4424.32	204 ± 13
0-3	4461.56	114 ± 13
1-0	4322.09	186 ± 14
1-1	4358.10	83 ± 8
1-2	4394.48	< 8
1-4	4468.31	85 ± 10
1-5	4505.77	81 ± 9
2-0	4293.81	121 ± 12
2-2	4365.27	59 ± 6
2-3	4401.50	53 ± 6
2-5	4475.05	31 ± 2
3-0	4266.13	80 ± 6
3-1	4301.21	13 ± 1
3-2	4336.64	50 ± 5
3-3	4372.41	< 8
3-4	4408.52	43 ± 9
3-5	4444.98	20 ± 2
4-0	4239.00	36 ± 7
4-2	4308.62	< 8
4-3	4343.92	36 ± 2
4-4	4379.57	9 ± 1
4-5	4415.55	< 8
4-6	4451.87	34 ± 2
5-1	4246.64	43 ± 3
5-2	4281.17	< 8
5-3	4316.02	27 ± 2
5-7	4458.76	26 ± 2
6-1	4220.18	23 ± 2
6-2	4254.28	21 ± 2
6-3	4288.70	< 8
6-4	4323.44	< 8

de constantes rotacionales; como ya se ha dicho se sintetizó por ordenador la forma de la banda vibracional, añadiendo en cada longitud de onda la contribución de cada línea rotacional, suponiendo un perfil gaussiano de anchura similar al experimental, 0.37 Å FWHM.

Para determinar con precisión las constantes rotacionales relativas del estado A frente a las del estado X en el sistema estudiado, se han sintetizado mediante ordenador distintas zonas del espectro usando diferentes constantes rotacionales tomadas a partir de las estimadas semiclásicamente.

Como punto de partida se han tomado como constantes rotacionales del estado fundamental los valores dados por Dolgushin(ref.III.22):  $B_e = 0.0496 \text{ cm}^{-1}$  y  $\alpha_e = 0.19 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , valores estimados a partir de la formula de Morse (ref.III.9) para la distancia internuclear  $r_e$

$$w_e r_e^3 = 3000 \text{ Å}^3/\text{cm}$$

en donde  $w_e$  viene dado en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $r_e$  en Å y al ser  $w_e = 192.4 \text{ cm}^{-1}$  se obtiene un valor  $r_e = 2.5 \text{ Å}$ . Los valores de las constantes  $B_e$  y  $\alpha_e$  antes citados se deducen con las expresiones:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad \alpha_e = 6 \left[ \left( x_e w_e B_e^3 \right)^{1/2} - B_e^2 \right] \omega_e^{-1}$$

Brown y Ginter (ref.III.5) han realizado otra estimación de dichas constantes a partir de los datos para los estados fundamentales del  $\text{Cu}_2$  y del  $\text{Au}_2$ , que les conducen a un  $r_e = 2.47 \text{ Å}$ ,  $B_e = 0.05121 \text{ cm}^{-1}$  y  $\alpha_e = 0.002 \text{ cm}^{-1}$ . Según la bibliografía mas reciente (ref.III.1 y III.4) el valor de  $r_e$  obtenido es en promedio 2.66 Å y 2.68 Å respectivamente; estos valores están por encima respecto al tomado en esta simulación, pero siempre los valores obtenidos en este trabajo para las constantes rotacionales  $B_e$ ,  $\alpha_e$ , y del  $r_e$  para el estado  $A(^1\Sigma_u^+)$  pueden reescalarsen fácilmente cuando se tengan valores mas precisos para el estado fundamental  $X(^1\Sigma_g^+)$ .

Para el estado excitado  $A(^1\Sigma_u^+)$  se han tomado como punto

de partida las constantes rotacionales obtenidas también a partir de la aplicación de las fórmulas semiclásicas indicadas anteriormente, y utilizando como constantes vibracionales las tabuladas en la bibliografía (refs.III.23 y 24); a continuación se indica el proceso seguido. Al ser  $4\pi^2\mu c^2\omega_e^2(r_e - d_{ij})^3 = 1.86$  Regla de Bagder(ref.III.8), donde  $d_{ij}$  es una constante que solo depende del átomo,  $\mu$  es la masa reducida de la molécula,  $\omega_e$  es la constante vibracional y  $r_e$  el radio internuclear; al ser  $r_e$  (fundamental) = 2.5 Å sale un valor de  $d_{ij} = 1.3348$ , que utilizamos para el excitado obteniendo un  $r_e' = 2.683$  Å y para

$$B_e = \frac{h^2}{2\mu r_e'^2} = 0.0433 \text{ cm}^{-1}, \alpha_e = \frac{6 \left[ \left( X_e \omega_e B_e^3 \right)^{1/2} - B_e^2 \right]}{\omega_e} = 1.95 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$D_e' = \frac{W_e'^2}{4 \omega_e X_e'} = 10179.37 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta' = 1.2177 \cdot 10^7 \omega_e' \sqrt{\mu/D_e'} = 1.370491 \text{ Å}$$

valores que aparecen en la tabla III.2.

Utilizando estas constantes se estima la separación que habrá entre dos líneas rotacionales de una banda vibracional

$$\Delta\nu_R = 3B_v' - B_v'' - \left\{ B_v' - B_v'' \right\} (2j + 1)$$

$$\Delta\nu_P = B_v' + B_v'' - \left\{ B_v' - B_v'' \right\} (2j + 1)$$

Tomando  $B_v' - B_e' = 0.0433 \text{ cm}^{-1}$  y  $B_v'' - B_e'' = 0.0496 \text{ cm}^{-1}$ , donde  $B_e'$  y  $B_e''$  son las constantes rotacionales en la posición de equilibrio del estado excitado y del fundamental respectivamente, se obtiene:

$$\Delta\nu_R = 0.0866 + 0.0126 j$$

$$\Delta\nu_P = 0.0992 + 0.0126 j$$

Considerando  $\lambda = 4350 \text{ Å}$  y  $J=1$  se obtienen  $\Delta\lambda_R = 0.0187 \text{ Å}$  y  $\Delta\lambda_P = 0.0211 \text{ Å}$ , por lo que la banda vibracional está formada por una serie de líneas rotacionales cuya separación es del orden de dos centésimas de angstrom. Debido a esto, en el cálculo de las bandas vibracionales se han considerado 300 líneas rotacionales, que suponen un  $\Delta\lambda$  entre cabezas de banda de 28 Å en la rama R

TABLA III.2 Constantes espectroscópicas de los estados  $A(^1\Sigma_u^+)$  y  $X(^1\Sigma_g^+)$  de  $Ag_2$

Estado	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$w_e(\text{cm}^{-1})$	$x_e w_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$	$r_e(\text{\AA})$	$D_e(\text{cm}^{-1})$
$A(^1\Sigma_u^+)$	22996.4	154.6	0.587	0.0433	$0.195 \cdot 10^{-3}$	2.68	10179.37
$X(^1\Sigma_g^+)$	0.0	192.4	0.643	0.0496	$0.190 \cdot 10^{-3}$	2.50	14650.60



y del orden de 36 Å en la P. En la rama R a medida que aumenta J la frecuencia de la transición aumenta; en cambio en la rama P disminuye. Por tanto, la banda vibracional presenta su cabeza hacia longitudes de onda cortas, y se degrada hacia longitudes de onda mayores, como se puede apreciar en la figura III.3.

Tomando como constantes de partida las de la tabla III.2, y hecha la simulación se llegó a los siguientes resultados para las constantes rotacionales del excitado:  $B_e = 0.0450 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_e = 0.0002 \text{ cm}^{-1}$  y  $r_e = 2.63 \text{ Å}$  con una temperatura rotacional de 800 K.

### III.8 PROBABILIDADES DE TRANSICION EN LAS BANDAS DE EMISION EN MOLECULAS DIATOMICAS

La intensidad de una banda de emisión, en fotones por segundo, viene dada por:

$$I(e'v' \rightarrow e''v'') = N_{e'v'} A(e'v' \rightarrow e''v'') \quad [\text{III.23}]$$

donde  $A(e'v' \rightarrow e''v'')$  es la probabilidad de transición de la banda vibracional. Como la banda es la suma de numerosas líneas rotacionales  $e'v'J' \rightarrow e''v''J''$ .

Despreciando la interacción vibración-rotación, la probabilidad de transición de una banda debe ser igual al promedio en el nivel superior de la suma de probabilidades de transición a todos los estados del nivel inferior, es decir:

$$A(e'v' \rightarrow e''v'') = \frac{\sum_{J', J''} A(e'v'J' \rightarrow e''v''J'')}{\sum_{J'} (2J' + 1)} \quad [\text{III.24}]$$

Teniendo en cuenta la regla de suma para las fuerzas de línea  $S_{J', J''}$  (ref.III.6)

$$\sum_{J''} S_{J', J''} = 2J' + 1 \quad [\text{III.25}]$$

y recordando que la intensidad de una banda en función de los

factores de Hönl-London viene dado por la fórmula [III.17], se obtiene para la probabilidad de transición de una banda:

$$A(e'v' \rightarrow e''v'') = \frac{64\pi^4}{3hc^3} (\bar{\nu})^3 |\langle v' | R_e(r) | v'' \rangle|^2 \quad [\text{III.26}]$$

La frecuencia de la banda  $\bar{\nu}$  viene dada por:

$$\bar{\nu} = \frac{E_{e'} + G_{e'}(v') - E_{e''} - G_{e''}(v'')}{h} \quad [\text{III.27}]$$

donde  $E_{e'}$  y  $E_{e''}$  son las energías electrónicas de los niveles superior e inferior respectivamente, y  $G_{e'}(v')$  y  $G_{e''}(v'')$  son las energías vibracionales.

El cociente de intensidades de dos bandas que parten del mismo nivel electrónico y vibracional superior será:

$$\frac{I(v' \rightarrow v''_1)}{I(v' \rightarrow v''_2)} = \frac{A(e'v' \rightarrow e''v''_1)}{A(e'v' \rightarrow e''v''_2)} \quad [\text{III.28}]$$

expresión que nos va a permitir medir los momentos electrónicos de transición relativos.

### III.8.1 Método del r-centroide

El método del r-centroide fué introducido por P.A.Fraser (ref.III.25) para determinar la variación del momento electrónico de transición con la distancia internuclear en moléculas diatómicas.

Si se define el r-centroide como

$$\bar{r}_{v',v''} = \frac{\langle v' | r | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle} \quad [\text{III.29}]$$

y se cumple:

$$\frac{\langle v' | r | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle} \approx \frac{\langle v' | r^n | v'' \rangle}{\langle v' | r^{n-1} | v'' \rangle} \quad [\text{III.30}]$$

entonces

$$\langle v' | r^n | v'' \rangle = \left( \bar{r}_{v',v''} \right)^n \langle v' | v'' \rangle \quad [\text{III.31}]$$

y para toda función  $f(r)$  desarrollable en serie se tiene:

$$\langle v' | f(r) | v'' \rangle \approx f\left(\bar{r}_{v',v''}\right) \cdot \langle v' | v'' \rangle \quad [\text{III.32}]$$

Teniendo en cuenta esto último la probabilidad de transición de una banda será:

$$A(e'v' \rightarrow e''v'') = \frac{64\pi^4}{3hc^3} (\bar{\nu})^3 R_0^2\left(\bar{r}_{v',v''}\right) \cdot q_{v',v''} \quad [\text{III.33}]$$

donde  $q_{v',v''}$  es el llamado factor de Franck-Condon y es el cuadrado de la integral de solapamiento  $|\langle v' | v'' \rangle|^2$ .

La expresión [III.28] se convierte en la siguiente:

$$\frac{I(v' \rightarrow v''_1)}{I(v' \rightarrow v''_2)} = \frac{\bar{\nu}_1^3 R_0^2(R_1) q_{v',v''_1}}{\bar{\nu}_2^3 R_0^2(R_2) q_{v',v''_2}} \quad [\text{III.34}]$$

mediante la cual, conocidas las intensidades relativas de las bandas y sus factores de Franck-Condon, obtenemos los momentos electrónicos de transición relativos.

La suposición fundamental [III.30] de este método se satisface en un número elevado de moléculas, siempre que  $n$  sea menor que 10 y que la diferencia entre las distancias internucleares en el punto de equilibrio de los niveles superior e inferior esté entre los límites  $0.01 \text{ \AA} < (r_{e'} - r_{e'') < 0.25 \text{ \AA}$ ; en este estudio  $r_{e'} - r_{e''} = 0.12 \text{ \AA}$ . S.M.Yazykova y Butyrskaya (ref.III.26) han demostrado que es posible interpretar la dependencia de  $R_0(\bar{r}_{v',v''})$  con el  $r$ -centroide como la dependencia del momento electrónico de transición con respecto a la distancia internuclear.

### III.8.2 Cálculo de los factores de Franck-Condon y $r$ -centroide

En este trabajo se han calculado por primera vez los factores de Franck-Condon y los  $r$ -centroides que corresponden a

las bandas del sistema  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  necesarios para obtener la variación del momento electrónico de transición con el r-centroide, valores ya publicados como se puede constatar en la ref.III.27.

Para obtenerlos es necesario conocer los Potenciales de ambos estados electrónicos, procediéndose a su cálculo utilizando el método semiclásico de Rydberg-Klein-Rees (RKR) (refs. III.10, 11 y 12). Este método suministra una relación funcional entre la energía vibracional y los puntos clásicos de retroceso del movimiento para el estado vibracional correspondiente. Para los niveles vibracionales más altos, el potencial RKR puede no ser lo suficientemente bueno para hacer una integración satisfactoria de la ecuación de Schrödinger en el intervalo  $[r_{\min}, r_{\max}]$  de la separación internuclear ;  $r_{\min}$  y  $r_{\max}$  son los puntos clásicos de retroceso de cada nivel vibracional (ref.III.28). El método usual para resolver este problema consiste en extrapolar el potencial a las regiones atractiva y repulsiva con los potenciales de la forma:

$$U_{\text{atrac}}(r) = c \left[ 1 - \exp\left(-D(r - r_e)\right) \right]^2 \quad \text{Morse} \quad [\text{III.35}]$$

$$U_{\text{rep}}(r) = \frac{A}{r^{12}} + B \quad [\text{III.36}]$$

donde A, B, C y D son constantes y  $r_e$  es la distancia internuclear de equilibrio del estado.

Para obtener los factores de Franck-Condon, los r-centroides y los potenciales de los estados electrónicos correspondientes se han utilizado tres programas de ordenador llamados RKR2, Numerov y Cruce, cuyos listados aparecen en la (ref.III.21, Apendice III.2).

El programa llamado RKR2 calcula la energía y los puntos de retroceso correspondiente a cada nivel vibracional de un estado de la molécula, utilizando como datos las constantes vibracionales y rotacionales.

En este caso se calcularon los puntos clásicos de

retroceso correspondientes a las energías de los niveles vibracionales  $0 \leq v \leq 20$ , para el estado fundamental  $X(^1\Sigma_g^+)$  y para el excitado  $A(^1\Sigma_u^+)$ . Los resultados obtenidos pueden verse en las tablas III.3 y III.4. Con los puntos clásicos de retroceso obtenidos se ajustó un polinomio de grado 13 para el potencial del estado  $X(^1\Sigma_g^+)$ , y uno de grado 8 para el del  $A(^1\Sigma_u^+)$  con el fin de dar el potencial en las proximidades del mínimo.

Siguiendo el procedimiento expuesto anteriormente se obtuvo la extrapolación para la parte repulsiva utilizando los puntos clásicos de retroceso  $r_{min}$  correspondientes a los niveles vibracionales 19.75 y 20 para el estado  $X(^1\Sigma_g^+)$ ; y entre los 19 y 20 para el estado  $A(^1\Sigma_u^+)$ . Los resultados obtenidos son:

$$U_{rep}(r) = \frac{0.787 \cdot 10^8}{r^{12}} - 1.835 \cdot 10^3 (\text{cm}^{-1})$$

$$r < 2.219 \text{ \AA} \quad \text{para el estado } X(^1\Sigma_g^+) \quad [\text{III.37}]$$

$$U_{rep}(r) = \frac{1.103 \cdot 10^8}{r^{12}} - 1.603 \cdot 10^3 (\text{cm}^{-1})$$

$$r < 2.320 \text{ \AA} \quad \text{para el estado } A(^1\Sigma_u^+) \quad [\text{III.38}]$$

Para la extrapolación a la región atractiva se ha utilizado un potencial de Morse (refs. III.6 y III.9)

$$V = D_e \left( 1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right)^2, \text{ donde } D_e = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e} \quad y$$

$$\beta = 1.2177 \cdot 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}}$$

$\mu_A$  es la masa reducida,  $\omega_e$  y  $\omega_e x_e$  son las constantes espectroscópicas de cada sistema.

Para las constantes espectroscópicas  $\omega_e$  y  $\omega_e x_e$  del estado fundamental se han tomado los valores siguientes:  $\omega_e = 192.4 \text{ cm}^{-1}$  y  $x_e \omega_e = 0.643 \text{ cm}^{-1}$  de la (ref. III.22) y para el estado excitado,  $\omega_e = 154.6 \text{ cm}^{-1}$  y  $x_e \omega_e = 0.587 \text{ cm}^{-1}$ , que son las obtenidas al hacer la simulación.

Para obtener las constantes  $C = D_e$  (energía de

**TABLA III.3 Niveles de energía y sus correspondientes puntos de retroceso del estado  $X(^1\Sigma_g^+)$ .**

$v''$	Energía( $\text{cm}^{-1}$ )	$r_{\min}^a$ (Å)	$r_{\max}^b$ (Å)
0	96.039	2.454	2.567
1	287.154	2.416	2.614
2	476.986	2.392	2.647
3	665.536	2.372	2.676
4	852.807	2.356	2.701
5	1038.799	2.342	2.725
6	1223.516	2.329	2.747
7	1406.958	2.318	2.767
8	1589.127	2.307	2.787
9	1770.026	2.297	2.806
10	1949.656	2.288	2.825
11	2128.019	2.280	2.843
12	2305.117	2.272	2.861
13	2480.951	2.264	2.878
14	2655.524	2.257	2.895
15	2828.836	2.250	2.912
16	3000.891	2.243	2.928
17	3171.689	2.237	2.944
18	3341.233	2.231	2.960
19	3509.523	2.225	2.976
20	3676.564	2.219	2.992

a: punto de retroceso de la izquierda

b: punto de retroceso de la derecha

**TABLA III.4 Niveles de energía y sus correspondientes puntos de retroceso del estado  $A(^1\Sigma_u^+)$ .**

Nivel vibracional	Energía( $\text{cm}^{-1}$ )	$r_{\text{min}}^a$ (Å)	$r_{\text{max}}^b$ (Å)
0	23073.554	2.573	2.699
1	23226.987	2.532	2.752
2	23379.266	2.504	2.790
3	23530.404	2.483	2.822
4	23680.411	2.465	2.851
5	23829.309	2.450	2.878
6	23977.103	2.436	2.902
7	24123.809	2.424	2.926
8	24269.440	2.412	2.949
9	24414.010	2.402	2.971
10	24557.530	2.392	2.992
11	24700.015	2.383	3.013
12	24841.478	2.374	3.033
13	24981.932	2.366	3.053
14	25121.391	2.359	3.072
15	25259.866	2.351	3.092
16	25397.372	2.344	3.110
17	25533.922	2.338	3.129
18	25669.529	2.331	3.147
19	25804.206	2.325	3.165
20	25937.967	2.320	3.183

a: punto de retroceso de la izquierda

b: punto de retroceso de la derecha

disociación referida al mínimo del potencial) y  $D = \beta$ , se realizó un ajuste con los puntos clásicos de retroceso  $r_{\max}$  y sus correspondientes energías vibracionales de los niveles  $10 \leq v \leq 20$ , obteniéndose:

$$D_e = 14650.61 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta = 1.43406 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{y} \quad r_e = 2.508 \text{ \AA}$$

para el estado  $X(^1\Sigma_g^+)$

$$D_e = 10179.37 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta = 1.3704915 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{y} \quad r_e = 2.6334 \text{ \AA}$$

para el estado  $A(^1\Sigma_u^+)$

Las funciones obtenidas son:

$$U_{\text{atr}}(r) = 14651 \left[ 1 - \exp(1.43(r - 2.508)) \right]^2 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{III.39}]$$

$r > 2.992 \text{ \AA}$  para el estado  $X(^1\Sigma_g^+)$

$$U_{\text{atr}}(r) = 10179 \left[ 1 - \exp(1.37(r - 2.633)) \right]^2 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{III.40}]$$

$r > 3.183 \text{ \AA}$  para el estado  $A(^1\Sigma_u^+)$

A partir de las intensidades experimentales se han obtenido los coeficientes de Einstein relativos de las bandas que parten del mismo nivel vibracional superior, utilizando la expresión:

$$I_{\nu, \nu', \nu''} = \text{cte } \nu^3 E(\nu', \nu'') \quad [\text{III.41}]$$

en donde  $I_{\nu, \nu', \nu''}$  es la intensidad de la banda,  $\nu$  es la frecuencia media de la transición, y  $E(\nu', \nu'')$  es el coeficiente de Einstein, y en donde la constante engloba factores numéricos y la dependencia con la temperatura.

En la tabla III.5 se presentan normalizados a 1 por columnas (bandas que tienen el mismo nivel vibracional superior) los coeficientes de Einstein, apreciándose que el máximo de emisión para las bandas que parten del nivel vibracional



superior,  $v' = 0$  , está situado en la banda  $v'' = 2$ ; esto último nos permite situar el mínimo del potencial internuclear del nivel electrónico superior con respecto al mínimo del potencial del nivel electrónico inferior.

TABLA III.5    Coeficientes de Einstein normalizados a 1 por columnas

$v'$ $v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	1	1	1	1	1		
1	2.006	0.455		0.177	1.843	1	1
2	2.150		0.512	0.660	0.270		0.910
3	1.234		0.468		1.090	0.669	0.324
4		0.503		0.597	0.243		0.652
5		0.493	0.269	0.251	0.646		
6					1.109		
7						0.791	

Para ello basta con utilizar el principio de Franck-Condon y situar el mínimo del potencial internuclear del nivel superior, de forma que el máximo de la función de onda vibracional para  $v' = 0$  coincida con el máximo de la función de onda correspondiente al nivel vibracional  $v'' = 2$  del nivel inferior.

En la figura III.8 pueden observarse los potenciales que se han obtenido, apreciándose cual sería la posición relativa de dichos potenciales internucleares; de este resultado obtenemos que la distancia internuclear en el estado  $A(^1\Sigma_v^+)$ , que tiene un valor de  $r_e = (2.62 \pm 0.2) \text{ \AA}$ .

Una vez obtenidos los potenciales de ambos estados se resuelve la ecuación de Schrödinger:

$$\frac{d^2}{dr^2} P(r) + \frac{2\mu}{h^2} \left( E - U(r) \right) P(r) = 0 \qquad \qquad \qquad [III.42]$$

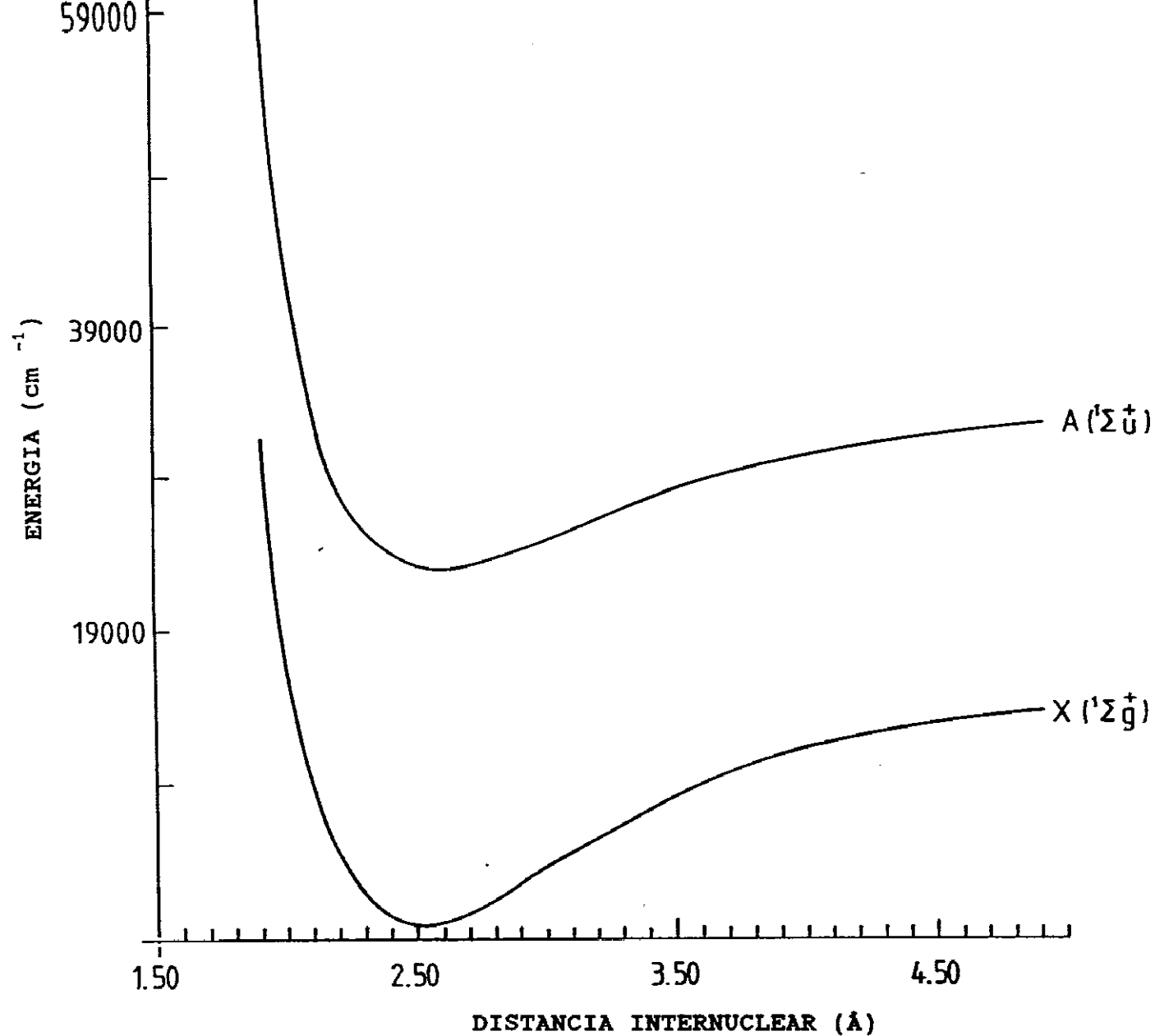


FIGURA III.8 Potenciales de los estados  $A(^1\Sigma_u^+)$  y  $X(^1\Sigma_g^+)$  de la molécula de  $\text{Ag}_2$

, donde  $\mu$  es la masa reducida de los núcleos y  $U(r)$  el potencial vibracional, para obtener las funciones de onda vibracionales, y con ellas calcular los factores de Franck-Condon y r-centroides.

La ecuación [III.42] se ha resuelto por el método Numerov (ref.III.29) en la forma propuesta por Cooley (ref.III.30). El programa llamado Numerov que aparece en la ref.III.21 , apéndice III.2, obtiene dichas funciones de onda utilizando como datos el potencial calculado anteriormente, los puntos de retroceso del nivel vibracional para el que se quiere obtener las funciones de onda y el valor de la energía. El procedimiento es análogo al utilizado al resolver la ecuación de Schrödinger para átomos.

La distancia internuclear se divide en  $(n+1)$  intervalos de amplitud  $h$ . La función de onda en cada punto  $r_1$ , se denota  $P_1 = P(r_1)$  y el potencial  $U_1 = U(r_1)$ . Se desarrolla en serie de Taylor  $P_{1+1}$  y  $P_{1-1}$  alrededor de  $r_1$  hasta el cuarto orden, obteniéndose:

$$P_{1+1} + P_{1-1} = 2P_1 + h^2 P_1^{(2)} + \frac{h^4}{12} P_1^{(4)} \quad [\text{III.43}]$$

Para eliminar la derivada cuarta de  $P_1$  se desarrolla en serie,  $P_{1+1}^{(2)}$  y  $P_{1-1}^{(2)}$  se suman, y se despeja  $\frac{h^4}{12} P_1^{(4)}$  para sustituirlo en [III.43]. Utilizando la ecuación de Schrödinger, la relación de recurrencia quedaría:

$$\left(1 - \frac{h^2}{12} F_{1+1}\right) P_{1+1} + \left(1 - \frac{h^2}{12} F_{1-1}\right) P_{1-1} - 2 \left(1 - \frac{h^2}{12} F_1\right) P_1 = h^2 F_1 P_1 \quad [\text{III.44}]$$

donde  $F_1 = U_1 - E$ .

Para estados ligados en los que  $E < U(\infty)$  las condiciones de contorno que usualmente se utilizan son:

$$\left. \begin{array}{l} P_0 = 0 \\ P_1 = \text{número de valor absoluto} \\ \quad \text{arbitrariamente pequeño} \end{array} \right\} \quad [\text{III.45}]$$

$$\left. \begin{aligned} P_{n+1} &= \text{número de valor absoluto} \\ &\quad \text{arbitrariamente pequeño} \\ P_n &= P_{n+1} \cdot \exp \left( r_{n+1} \sqrt{U_{n+1} - E} - r_n \sqrt{U_n - E} \right) \end{aligned} \right\} \quad [\text{III.46}]$$

La segunda condición de [III.46] la sugiere el hecho de que para  $r_n$   $U(r)$  se aproxima lentamente a una constante.

El procedimiento numérico consiste en dar una primera estimación de  $E$  e integrar desde  $r = 0$  hasta algún punto  $r_m$ , utilizando los valores de inicialización [III.45] y la fórmula de recurrencia [III.46]; como  $P(r)$  es homogénea se puede sustituir  $P_i^{\text{out}} = \frac{P_1}{P_m}$   $i = 1, 2, \dots, m$ . Con los valores de inicialización [III.46] se puede integrar, partiendo de  $P_{n+1}$  hasta  $r_m$ , y haciendo que  $P_m^{\text{in}} = P_m^{\text{out}} = 1$ . Según la diferencia de pendientes de las dos curvas en el punto de cruce  $r_m$ , se varía  $E$  procediendo nuevamente de la misma manera hasta conseguir la aproximación de las pendientes.

Se han calculado las funciones de onda para los niveles vibracionales  $v = 0, 1, \dots, 13$  de los estados  $A(^1\Sigma_u^+)$  y  $X(^1\Sigma_g^+)$ . Para autofunciones pertenecientes a un estado electrónico dado, una forma usual de medir su ortogonalidad es el cálculo de su factor de ruido, que se define como el máximo de los productos  $\langle v_i | v_j \rangle$  y que para las funciones de onda calculadas en este trabajo es inferior a  $10^{-5}$ .

Con todas las funciones de onda obtenidas se calcularon los factores de Franck-Condon y los  $r$ -centroides, que como ya se ha dicho se definen respectivamente

$$q_{v',v''} = |\langle v' | v'' \rangle|^2, \quad \bar{r}_{v',v''} = \frac{\langle v' | r | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle}$$

Parte de los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.6. Los factores de Franck-Condon que aparecen en dicha tabla son, como es de prever, los correspondientes a las constantes obtenidas en este trabajo  $B_e = 0.0450 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_e = 0.0002 \text{ cm}^{-1}$  y

**TABLA III.6 Factores de Franck-Condon y r-centroides del sistema  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  de la molécula de  $Ag_2$**

v''	v'						
	0	1	2	3	4	5	6
0	0.11 2.57	0.23 2.54	0.25 2.51	0.19 2.49	0.12 2.47	0.06 2.44	0.02 2.42
1	0.26 2.60	0.16 2.57	0.01 2.53	0.03 2.53	0.12 2.50	0.15 2.47	0.12 2.45
2	0.29 2.63	0.00	0.01 2.58	0.11 2.55	0.02 2.52	0.01 2.51	0.07 2.48
3	0.20 2.66	0.08 2.64	0.11 2.61	0.00	0.08 2.56	0.08 2.53	0.01 2.50
4	0.10 2.70	0.19 2.67	0.00	0.10 2.62	0.05 2.59	0.01 2.58	0.08 2.55
5	0.04 2.73	0.18 2.70	0.07 2.68	0.07 2.65	0.02 2.63	0.09 2.60	0.01 2.56
6	0.01 2.76	0.10 2.74	0.17 2.71	0.00	0.10 2.66	0.00	0.06 2.61
7	0.00	0.04 2.77	0.16 2.74	0.09 2.72	0.02 2.68	0.07 2.67	0.04 2.65

Nota:  
 Línea superior: Factores de Franck-Condon  
 Línea inferior: r-centroide (Å)

al  $r_e = 2.63 \text{ \AA}$  ; como se puede apreciar presentan la misma variación relativa por columnas que los coeficientes relativos de Einstein que aparecen en la tabla III.5 . Esto permite dar las constantes como las definitivas dentro de un rango del 0.5 %.

La aplicabilidad de la aproximación r-centroide se comprobó calculando los cocientes que aparecen en la relación [III.30] hasta  $n = 3$  , obteniéndose que estos difieren en menos de un 0.1 % por lo que la aproximación r-centroide puede utilizarse para todas las bandas cuya intensidad se midió experimentalmente.

### III.9 VARIACION DEL MOMENTO ELECTRONICO DE TRANSICION EN LA

#### Ag<sub>2</sub>

La intensidad de una banda vibracional viene dada por la expresión:

$$I(e'v' \rightarrow e''v'') = \frac{64\pi^4}{3hc^3} (\bar{\nu})^3 N_v R_e^2 \left( \bar{r}_{v',v''} \right) \cdot q_{v',v''} \quad [\text{III.47}]$$

Como la población del nivel vibracional se desconoce, se pueden considerar las bandas vibracionales con el nivel vibracional superior y así hallar los momentos electrónicos de transición relativos.

$$\frac{R_e^2 \left( \bar{r}_{v',v'',1} \right)}{R_e^2 \left( \bar{r}_{v',v'',2} \right)} = \frac{I(e'v' \rightarrow e''v'',1) \lambda_1^3 q_{v',v'',1}}{I(e'v' \rightarrow e''v'',2) \lambda_2^3 q_{v',v'',2}} \quad [\text{III.48}]$$

Esta expresión proporciona series de momentos electrónicos de transición relativos; las distintas series se refunden por ajuste por mínimos cuadrados y el momento electrónico de transición se puede dar en valor absoluto cuando se conocen las vidas medias de los niveles vibracionales haciendo uso de

$$\tau_{v'} = \sum_{v''} \frac{1}{A_{v',v''}} .$$

Con esto se obtiene la variación del momento electrónico de transición relativo con el r-centroide. Se han obtenido curvas para las progresiones cuyos niveles vibracionales superiores se encuentran en el intervalo de cero a seis. Los siete grupos de momentos electrónicos de transición relativos se normalizan a la misma escala relativa, obteniéndose un comportamiento constante del momento electrónico de transición frente al r-centroide en el intervalo 2.47 a 2.67 Å, como se muestra en la figura III.9 .

### III.10 TEMPERATURA VIBRACIONAL

Si se considera para la población de las niveles vibracionales la distribución de Maxwell-Boltzmann  $N_v \propto \exp(-E_v/kT)$ , donde  $E_v$  es la energía del nivel vibracional,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura vibracional y además teniendo en cuenta que se ha obtenido que el momento electrónico de transición es constante en el intervalo r-centroide de 2.47 a 2.68 Å, la intensidad vibracional se puede expresar como:

$$I_{v',v''} = \text{cte } q_{v',v''}(\bar{v})^3 R_e^2 \left( \bar{r}_{v',v''} \right) \cdot \exp(-E_{v'}/kT) \quad [\text{III.49}]$$

En la figura III.10 se ha representado en escala semilogarítmica la población de los niveles vibracionales  $\left[ I_{v',v''} / q_{v',v''}(\bar{v})^3 \right]$  frente a la energía del nivel vibracional superior, obteniéndose una temperatura para los niveles vibracionales del sistema  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  de  $(850 \pm 50)$  K.

Con la lámpara de Plata utilizada y en las condiciones en que se ha realizado este trabajo, se ha encontrado que las poblaciones rotacional y vibracional del estado  $A(^1\Sigma_u^+)$  de  $Ag_2$  pueden describirse por una distribución de Boltzmann, con una temperatura rotovibracional de  $(850 \pm 50)$  K, ya que el número de las colisiones elásticas entre las moléculas y el gas de llenado (Ne a una presión de 10 Torr) es del orden de  $80 \mu s^{-1}$ . Este número de colisiones puede ser suficiente para llevar la población vibracional al equilibrio si la vida media de los estados vibracionales es mucho mayor que  $0.25 \mu s$ .

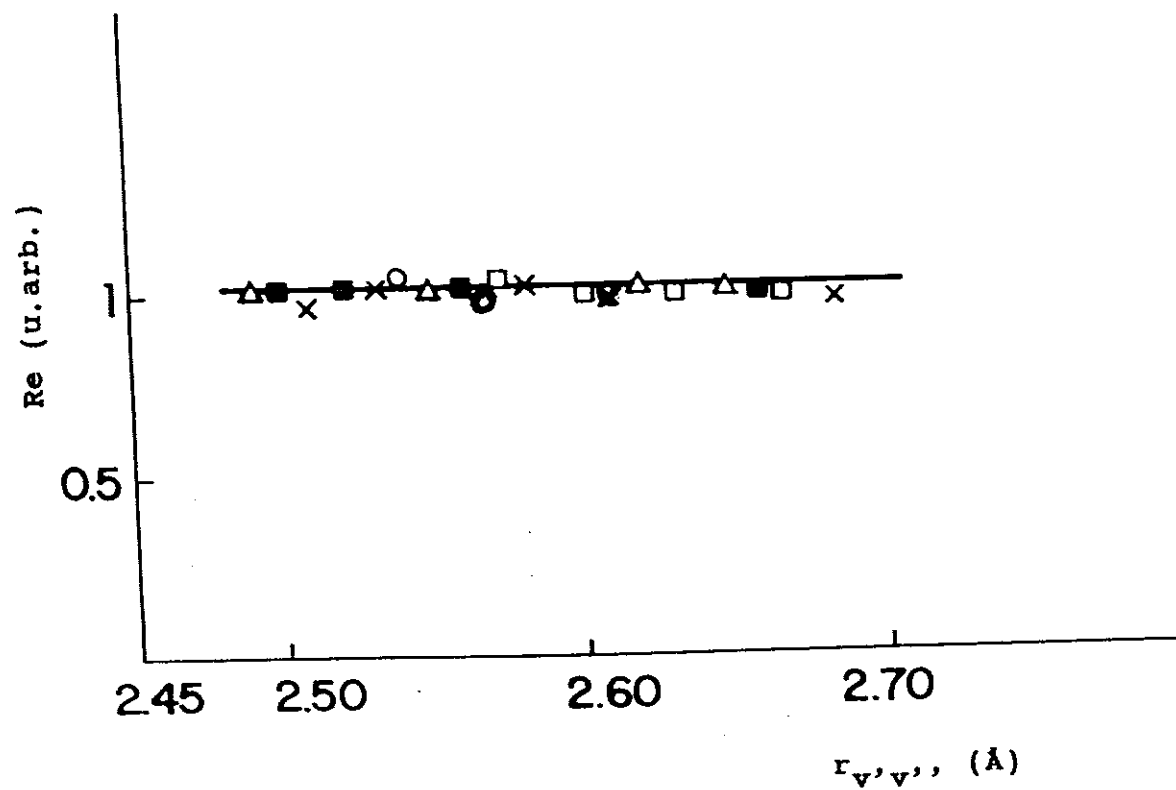


FIG. 1  $\rightarrow$  electrónico de transición frente al r-centroide



276

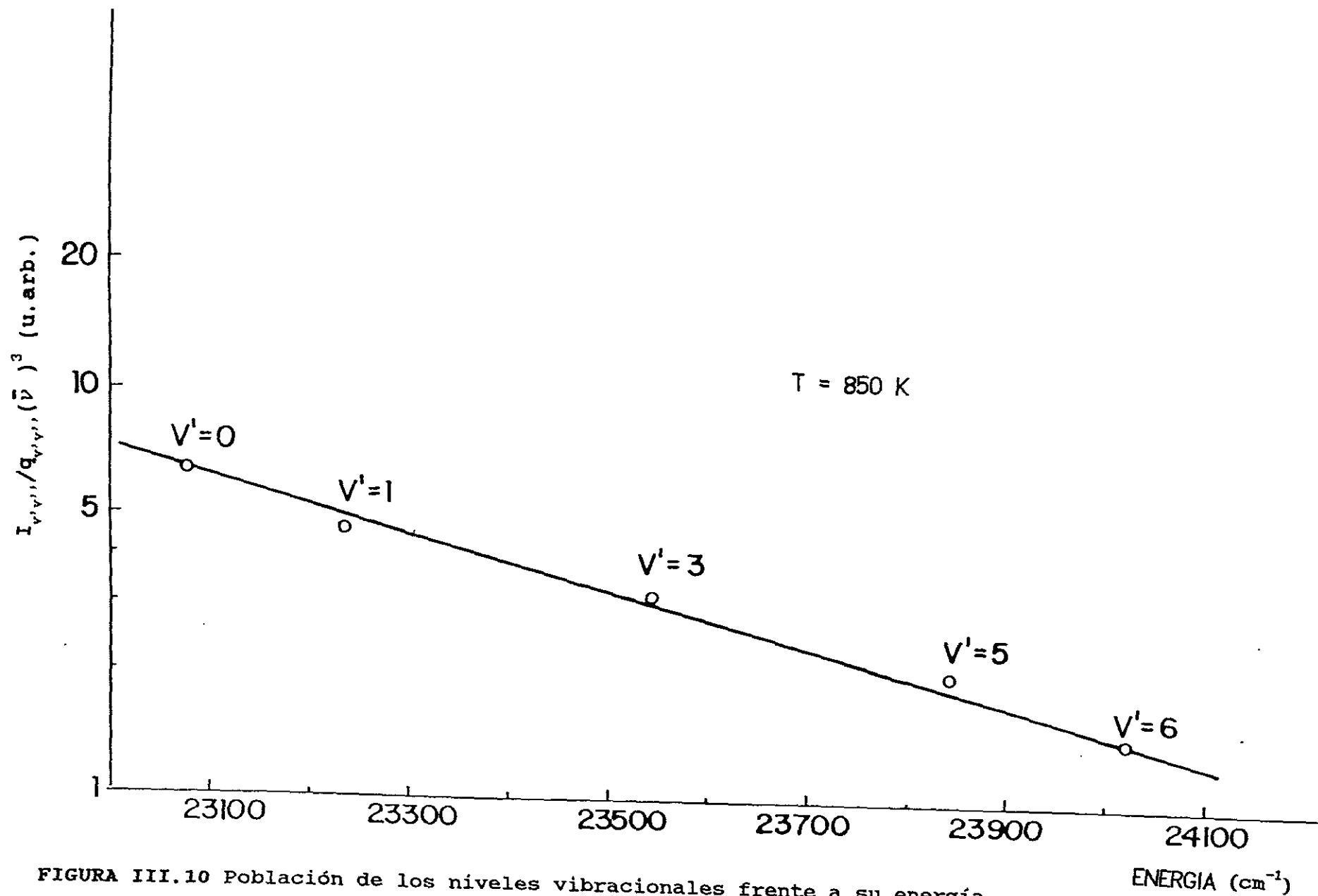


FIGURA III.10 Población de los niveles vibracionales frente a su energía

### III.11 REFERENCIAS

- III.1-. C. W. Bauschlicher, Jr, S.R. Langhoff, and H. Partridge, J.Chem.Phys.91 (4), 2412-19 (1989)
- III.2-. P.Jeffrey Hay and R.L.Martin, J.Chem.Phys.83 (10), 5174-81 (1985)
- III.3-. S.P.Walch, Ch.W.Bauschlicher, Jr, and S.R.Langhoff, J.Chem.Phys. 85 (10), 5900-07 (1986)
- III.4-. H.Basch, J.Am.Chem.Soc., 103 (16), 4657-63 (1981)
- III.5-. C.M.Brown and M.L.Ginter, J.Molecular Spectroscopy 69, 25-36 (1978)
- III.6-. G.Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand, New-York (1950)
- III.7-. G.Glockler and G.E.Evans, J.Chem.Phys., 10, 606 (1942)
- III.8-. R.M.Badger, J.Chem.Phys., 2, 128 (1934); 3, 710 (1935)
- III.9-. P.M.Morse, Physical Review, 34, 57-64 (1929)
- III.10-. R.Rydberg, Ann.Phys., 73, 376 (1931)
- III.11-. O.Klein, Z.Phys., 76, 226 (1932)
- III.12-. A.L.G.Rees, Proc.Phys.Soc., A59, 998 (1947)
- III.13-. J.L.Féménias, Can.J.Phys., 55, 1733 (1977)
- III.14-. B.H.Bransden and C.J.Joachain "Physics of Atoms and Molecules" Longman (New York, 1983)
- III.15-. P.R.Bunker. "Molecular Symntry and Spectroscopy" Academic Press (New York, 1979)
- III.16-. W.Jennings, "First Course in Numerical Methods" Mac Millan Company (New York, 1964)
- III.17-. A.R.Edmons "Angular Momeentun in Quantum Mechanics" Princeton University Press (New Jersey, 1957)
- III.18-. J.Ruamps, Acad.Sci.Paris, 238, 1489 (1952)
- III.19-. B.Kleman and S.Lindkvist, Ark.Fys., 9, 385 (1955)
- III.20-. R.W.B.Pearse and A.G.Gaydon "The Identification of Molecular Spectra" Chapman & Hall LTP London (1965)
- III.21-. N.Bordel, Tesis Doctoral, Univ.Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Físicas (1991)
- III.22-. M.D.Dolgushin, Opt.Spect., 19, 519 (1965)
- III.23-. S.N.Suchard, J.E.Melzer (eds.) "Spectroscopic Data II. Homonuclear Diatomic Molecules" (IFI/Plenum New York 1976)
- III.24-. K.P.Huber and G.Herzberg "Molecular Spectra and Molecular Structure" IV. Constants of Diatomic Molecules. Van

Nostrand Reinhold Company, New York (1979)

III.25-.P.A.Fraser, Can.J.Phys., 32, 515 (1954)

III.26-.S.M.Yazykova and Butyrskaya., J.Phys.B13, 3361 (1980)

III.27-.N.Bordel, A.Alonso, C.Colon and J.Campos, Spectrochimica  
Acta, 48A, 5, pp 639-646 (1992)

III.28-.H.Telle and U.Telle, Computer Phys. Commun. 28, 1 (1982)

III.29-.B.Numerov, Publs. Observatoire Central Astrophys. Russ.  
2, 188 (1933)

III.30-.J.W.Cooley, Math.Computatior 15, 363 (1961)

## CONCLUSIONES

Las conclusiones y resultados del presente trabajo son las siguientes:

1- Se han realizado cálculos de las probabilidades de transición de 114 líneas en el átomo de Talio, que se han efectuado en aproximación de Coulomb y utilizando un potencial radial semiempírico; se ha tenido en cuenta la polarización del "core", utilizándose también un momento dipolar corregido, correcciones relativistas y el tamaño finito del núcleo.

De este modo para cada línea se calcula la probabilidad de transición:

- a) en la aproximación de Coulomb
- b) con un potencial paramétrico en aproximación de longitud
- c) teniendo en cuenta la polarización del "core" en el potencial
- d) y además utilizando un momento dipolar corregido
- e) con potencial paramétrico al que se le suma un potencial de polarización del "core", y se consideran correcciones relativistas y el tamaño finito del núcleo
- f) y, además de las consideraciones anteriores, se ha tenido en cuenta la polarización del "core" en el elemento de matriz.

Se ha analizado para cada serie de transiciones cual es la corrección que más afecta a los resultados, concluyendo que los valores de las probabilidades de transición se pueden calcular con razonable seguridad y confianza utilizando el modelo de un electrón con inclusión de efectos relativistas, polarización del "core" y considerando el tamaño finito del núcleo. La introducción de los efectos de polarización del "core" en el momento dipolar es matizable.

2- Se han calculado las vidas medias de 16 niveles  $^2S$ ,  $^2P$ ,  $^2D$  y  $^2F$ , comprobando que cada serie  $nl\ ^2L_j$  sigue una ley semiempírica del tipo  $\tau = cte (n^*)^m$  con  $m$  próximo a 3. Estas vidas medias calculadas se han comparado con los valores tanto teóricos como experimentales disponibles en la Bibliografía

manteniendo un buen acuerdo, pudiendo concluir que para el Tl I, el introducir los efectos relativistas ha sido muy importante en la obtención de las vidas medias de sus niveles.

3- Se han desarrollado programas para el cálculo de funciones de onda de orbitales atómicos en los que se han tenido en cuenta correcciones relativistas. El hamiltoniano incluye la interacción spin-órbita, el término de Darwin y el término de variación de la masa con la velocidad. El potencial utilizado es un potencial semiempírico paramétrico al que se le ha añadido un potencial de polarización del "core", así como se ha tenido en cuenta el tamaño finito del núcleo. Para átomos pesados estos efectos son apreciables en el cálculo de las funciones de onda.

También se ha puesto a punto un programa para el cálculo de la parte radial de la probabilidad de transición en el que se ha considerado una corrección al momento dipolar,  $D(r)$ , para tener en cuenta la polarización del "core".

4- Se ha obtenido el espectro del átomo de Talio en el margen de 2000 a 17000 Å utilizando una lámpara de descarga en arco con Argón como gas de llenado, y una lámpara de cátodo hueco con Neón como gas de llenado.

5- Se han medido las intensidades de líneas cuyos niveles superiores son de la forma  $ns^2S_{1/2}$  ( $n = 7, 8 \dots 20$ ),  $nd^2D_{3/2,5/2}$  ( $n = 6, 7 \dots 23$ ) y  $np^2P^0_{1/2,3/2}$  ( $n = 7, 8 \dots 16$ ), y los correspondientes niveles finales son  $6p^2P^0_{1/2}$ ,  $6p^2P^0_{3/2}$  y  $7s^2S_{1/2}$ , así como las intensidades de líneas cuyos niveles superiores son de la forma  $ns^2S_{1/2}$  ( $n = 9, 10$  y  $11$ ) y  $nd^2D_{3/2}$  ( $n = 8, 9$  y  $10$ ), siendo los correspondientes finales  $7p^2P^0_{1/2}$  y  $7p^2P^0_{3/2}$ , y también los  $np^2P^0_{3/2}$  ( $n = 10$  y  $11$ ) con los correspondientes finales  $6d^2D_{3/2}$  y  $6d^2D_{5/2}$ .

Utilizando reglas de suma de fuerzas de línea y los cálculos realizados en este trabajo, junto con las medidas de las

intensidades de línea que parten del mismo nivel superior, se han determinado las probabilidades de transición:

a) de 18 líneas infrarrojas del Tl I con origen en los niveles  $ns\ ^2S_{1/2}$ ,  $n = 9-11$ ,  $nd\ ^2D_{3/2}$ ,  $n = 7-10$ , y  $np\ ^2P_{3/2}^0$ ,  $n = 10$  y  $11$ , de las que no hay medidas publicadas en la literatura especializada.

b) y de 68 líneas de  $3d-4p$ ,  $4p-4s$  y  $5s-4p$  del Ar I, utilizando como parte radial la calculada en aproximación de Coulomb. Los valores obtenidos están en buen acuerdo con los medidos por otros autores.

6- Mediante la medidas de intensidad de líneas que parten del mismo nivel superior y conocidas las vidas medias del nivel, se han determinado las probabilidades de transición de 4 líneas del Tl I con origen en los niveles  $7s\ ^2S_{1/2}$  y  $6d\ ^2D_{3/2}$ , cuyos valores están en buen acuerdo con las medidas por otros autores.

7- Para el espectro obtenido con la lámpara de descarga en arco, con Argón como gas de llenado, alimentada con corriente alterna con 0.9 A, se ha obtenido que la población de los niveles para un intervalo de energía  $\Delta E = 5.95 - 4.23$  eV, sigue una distribución de Maxwell-Boltzmann a una temperatura de 2800 K, estimando para el plasma una densidad no superior a  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , lo que no permite asegurar la existencia de un equilibrio termodinámico local, cosa esperable para dichas lámparas.

8- Los resultados de las probabilidades de transición del Tl I calculadas y medidas se comparan, mostrando un buen acuerdo entre ambas.

9- Se han realizado cálculos de las probabilidades de transición de 77 líneas en el átomo de Plomo ionizado, que se han efectuado en aproximación de Coulomb así como utilizando un potencial radial semiempírico. Se ha tenido en cuenta la polarización del "core" en el potencial, y utilizando un momento

dipolar corregido, correcciones relativistas en la ecuación de Schrödinger y el tamaño finito del núcleo.

10- Se ha calculado el valor de la integral radial cuadrupolar en la transición  $6s^2 6p \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6s^2 6p \ ^2P_{1/2}^0$  de 7099.8 Å del Pb II con las funciones de onda obtenidas en los calculos anteriores, obteniendo un valor que está en mejor acuerdo con el resultado experimental publicado en la literatura que los resultados calculados por otros autores. El modelo de un electrón con inclusión de efectos relativistas, polarización del "core" y el tamaño finito del núcleo permite determinar unas buenas funciones de onda para los niveles que corresponden a dicha transición.

11- Se han calculado las vidas medias de 18 niveles  $^2S$ ,  $^2P$ ,  $^2D$  y  $^2F$  del Pb II, cuyos valores están en buen acuerdo con los medidos por otros autores.

12- Se han obtenido las distribuciones en el espacio y en el tiempo de la emisión del átomo de Plomo neutro y del primer ión en plasmas generados al incidir un haz laser sobre muestras de dicho elemento en vacío, en aire y en atmósferas de Argón a distintas presiones, concluyendo que las buenas condiciones de estudio para dichas especies son en atmósfera de Argón a 6 Torr de presión y con un retardo de 2.5  $\mu s$ .

13- Se han obtenido los espectros de emisión de los átomos de Plomo neutro y Plomo ionizado en el margen de (2000 a 7300) Å utilizando una lámpara de cátodo hueco, con Neón como gas de llenado, y con plasma producido al incidir un haz laser sobre muestras obtenidas con Plomo al 99.9 % de pureza, y con las obtenidas al alear Plomo (99.9% de pureza) con Estaño (99.94 % de pureza) en distintas concentraciones, en atmósfera de Argón a 6 Torr y a un tiempo de 2.5  $\mu s$ .

14- Se han medido las intensidades de líneas del Pb I cuyos niveles superiores son  $7s\ ^3P_1^0$ ,  $7s\ ^3P_2^0$ ,  $7s\ ^1P_1^0$ ,  $8s\ ^3P_1^0$ ,  $6d\ ^3D_2^0$ ,  $6d\ ^3D_1^0$ ,  $6d\ ^3F_2^0$  y  $6d\ ^3F_3^0$ , y las intensidades de líneas del Pb II cuyos niveles superiores son de la forma  $ns\ ^2S_{1/2}$  ( $n = 8-10$ ),  $nd\ ^2D_{3/2}$  ( $n = 7$  y  $8$ ) y  $nd\ ^2D_{5/2}$  ( $n = 7$  y  $8$ ), y cuyos correspondientes finales son  $7p\ ^2P_{1/2,3/2}^0$ . También en las líneas con niveles superiores  $np\ ^2P_{1/2}^0$  ( $n = 7$  y  $8$ ), y  $np\ ^2P_{3/2}^0$  cuyos correspondientes finales son  $7s\ ^2S_{1/2}$  y  $6p\ ^2P_{1/2}^0$ ; por último se han medido las líneas que parten de niveles  $nf\ ^2F_{5/2}^0$  y  $nf\ ^2F_{7/2}^0$  cuyos correspondientes finales son  $6d\ ^2D_{3/2,5/2}$  y  $6p\ ^2P_{3/2,5/2}$ .

15- Mediante las medidas de las intensidades de líneas que parten del mismo nivel superior, y conocida la vida media del nivel, se han determinado las probabilidades de transición de 28 líneas del Pb I con origen en los niveles  $7s\ ^3P_1^0$ ,  $7s\ ^3P_2^0$ ,  $7s\ ^1P_1^0$ ,  $8s\ ^3P_1^0$ ,  $6d\ ^3D_2^0$ ,  $6d\ ^3D_1^0$ ,  $6d\ ^3F_2^0$  y  $6d\ ^3F_3^0$ , y de 10 líneas del Pb II con origen en los niveles  $7p\ ^2P_{1/2}^0$ ,  $7p\ ^2P_{3/2}^0$ ,  $5f\ ^2F_{5/2}^0$  y  $5f\ ^2F_{7/2}^0$ , cuyos valores están en buen acuerdo con los medidos por otros autores.

16- Para el espectro obtenido con el plasma generado por laser, utilizando la muestra de Plomo al 99.9 % de pureza en atmósfera de Argón a 6 Torr y con 2.5  $\mu s$  de retardo, se ha obtenido que la población de los niveles para un intervalo de energías  $\Delta E = 13.0 - 9.23$  (eV) sigue una distribución de Maxwell-Boltzmann, con una temperatura de  $(11700 \pm 600)$  K y una densidad de electrones de  $0.88 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , lo que nos permite asegurar la existencia de E.T.L. en dicho plasma.

17- Con las medidas de intensidades de línea del Pb II, del espectro de emisión obtenido en las condiciones anteriores, se han determinado los valores de probabilidades de transición para 30 líneas pertenecientes a las series S, P, D y F, de las cuales solo 9 valores han sido medidos previamente.



18- Se ha obtenido el espectro de emisión del sistema  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  de la molécula de  $Ag_2$  que se presenta en el margen de 4200 a 4600 Å, y mediante una sintetización por ordenador de dicho sistema, que reproduce perfectamente el espectro experimental obtenido, se han obtenido las intensidades de 33 bandas, aportando este trabajo valores para las constantes  $B_e$ ,  $\alpha_e$  y  $r_e$  del estado  $A(^1\Sigma_u^+)$ .

19- Mediante un conjunto de programas de ordenador se ha calculado el potencial internuclear del estado excitado  $A(^1\Sigma_u^+)$ , así como los factores de Franck-Condon y r-centroide, que no existían en la bibliografía.

20- Con los resultados anteriores se ha obtenido el momento electrónico de transición relativo en función del r-centroide.

21- Se ha obtenido una temperatura para los niveles vibracionales del estado superior, considerando para la población de estos niveles la distribución de Maxwell-Boltzmann, cuyo valor ha sido del mismo orden que el valor de la temperatura rotacional obtenida al simular el espectro molecular, dadas las condiciones experimentales.

Este trabajo ha dado lugar hasta el momento a las comunicaciones en congresos y a un artículo, que a continuación se relacionan.

#### TRABAJOS PRESENTADOS A CONGRESOS

20<sup>th</sup> EGAS Conference

12-15 July 1988      Graz

Europhysics Conference. Abstract D4-19

1- "Spectroscopy of Laser Produced Plasmas"

J.A.Sánchez, B.Martínez, A.Alonso, J.A.Cabrera, A.Cabello,  
M.Shaw y J.Campos

**XI Reunión Nacional de Espectroscopía**

18-23 Septiembre 1988      Alicante

Abstract EE25

2- "Espectro de emisión del Pb I"

A.Alonso, G.García y J.Campos

**XXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física**

1-7 Octubre 1989      Palma de Mallorca

Abstract, vol.1, p.67

3- "Probabilidades de transición en átomos de Aluminio, Indio y Talio"

C.Peraza, A.Alonso, B.Martínez y J.Campos

**22<sup>nd</sup> EGAS Conference**

10-13 Julio 1990      Uppsala

Europhysics Conference. Abstract P1-53

4- "Experimental and Theoretical Transition Probabilities for some atoms"

A.Alonso, F.Blanco, N.Bordel, C.Colón, G.García, P.Martín,  
B.Martínez, C.Peraza y J.Campos

**III Congreso Nacional de Física Atómica y Molecular**

3-5 Octubre 1990      Toledo

Abstract 3.8, 3.9 y 3.13

5- "Estudio del sistema  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  de  $Ag_2$ "

A.Alonso, F.Blanco, C.Colón y J.Campos

6- "Probabilidades de transición del Tl I"

A.Alonso, C.Colón, B.Martínez y J.Campos

7- "Propiedades de los plasmas producidos por Laser"

J.A.Aguilera, A.Alonso, C.Aragón, F.Blanco, N.Bordel, C.Colón,  
M.Shaw, V.Velázquez, A.Willliart y J.Campos

**XII Reunión Nacional de Espectroscopía**

7-9 Noviembre 1990      Barcelona

Abstract EL-2

8- "Propiedades de los plasmas producidos por Laser"

J.A.Aguilera, A.Alonso, C.Aragón, F.Blanco, N.Bordel, C.Colón,  
M.Shaw, V.Velázquez, A.Willliart y J.Campos

XIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física  
23-27 Septiembre 1991      Valladolid

Abstract 12. P-5

9- "Probabilidades de transición de iones Na y Pb, cálculo y  
determinación por Laser"

A.M.González, M.Ortiz, A.Alonso, J.Aguilera, C.Aragón y  
J.Campos

XIII Reunión Nacional de Espectroscopía  
4-9 Octubre 1992      Gandía

Astract J15

10- "Determinación de probabilidades de transición por  
espectroscopía de emisión"

B.Bo-Mbaka, F.Blanco, B.Martínez, A.Alonso, F.Sanchez y  
J.Campos

#### PUBLICACION

"Study of the  $B(O_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system of  $Au_2$  and the  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow$   
 $X(^1\Sigma_g^+)$  system of  $Ag_2$ "

N.Bordel, A.Alonso, C.Colón and J.Campos, Spectrochimica Acta,  
48A, No.5.pp. 639-46 (1992)

## Study of the $B(O_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$ system of $Au_2$ and of the $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$ system of $Ag_2$

N. BORDEL

Unidad de Física Atómica y Láseres CIEMAT, 28040-Madrid, Spain

and

A. ALONSO, C. COLON and J. CAMPOS\*

Cátedra de Física Atómica Experimental, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040-Madrid, Spain

(Received 10 September 1991; accepted 9 October 1991)

**Abstract**—In the present work the emission spectra of the  $B(O_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system of  $Au_2$  and the  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system of  $Ag_2$  have been studied and the relative intensities of 28 bands of the first and 33 of the second are given. Internuclear potential, Franck–Condon factors and  $r$ -centroids have been calculated in order to study the variation of electronic transition moment vs  $r$ -centroid. Also, some features of rovibrational populations of excited levels of these species in hollow-cathode discharge have been inferred.

### INTRODUCTION

RECENT theoretical studies [1–4] about the structure of dimers and trimers of gold and silver suggest the need for further studies devoted to obtaining accurate values for the spectroscopic constants of  $Au_2$  and  $Ag_2$  molecules. The aim of the present work is to add data for the intense bands systems of both molecules.

The hollow-cathode emission spectra of Au and Ag lamps show the corresponding molecular bands of  $Au_2$  and  $Ag_2$ . The most intense systems are the  $B(O_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  for  $Au_2$  and the  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  for  $Ag_2$ .

The  $BO_u^+ \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system of  $Au_2$  lie in the spectral region comprised between 3800 and 4100 Å. The vibrational analysis was performed by RUAMPS [5] and the rotational analysis of the 0–0 band was made by AMES and BARROW [6]. In this work the emission spectrum of the system has been studied and the relative intensities of 28 bands are given. The Franck–Condon factors (FCF) and the  $r$ -centroids have been calculated. These results have been used to obtain the variation of the relative electronic transition moment vs internuclear distance by using the  $r$ -centroid approximation.

For the  $Ag_2$  molecule, BROWN and GINTER [7] used band intensities to assign relative values for the rotational constants ( $B_r$  and  $\alpha_r$ ) for the X, B, C, D, E and H electronic states. The present work provides experimental relative intensities for 33 bands of the  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system in the 3700 to 4700 Å spectral range. Values for the difference between equilibrium internuclear distances and rotational constants of A and X states have been obtained. Also for this system FCF have been calculated and the variation of the relative electronic transition moment vs the internuclear distance has been obtained.

Comparing the experimental spectra with calculated ones it was established that in the conditions of the present experiment the rotational and vibrational level population follows a Boltzmann distribution.

### EXPERIMENTAL

In the present experiment the light sources were hollow-cathode lamps of Au or Ag with a quartz window operating at 8 mA current in both cases. The filling gas was Ne at 10 Torr pressure. The cathode was cylindrical and had lengths of 14 and 15 mm for the Au and Ag lamps, respectively. The internal bore was 3 mm for both lamps.

\* Author to whom correspondence should be addressed.

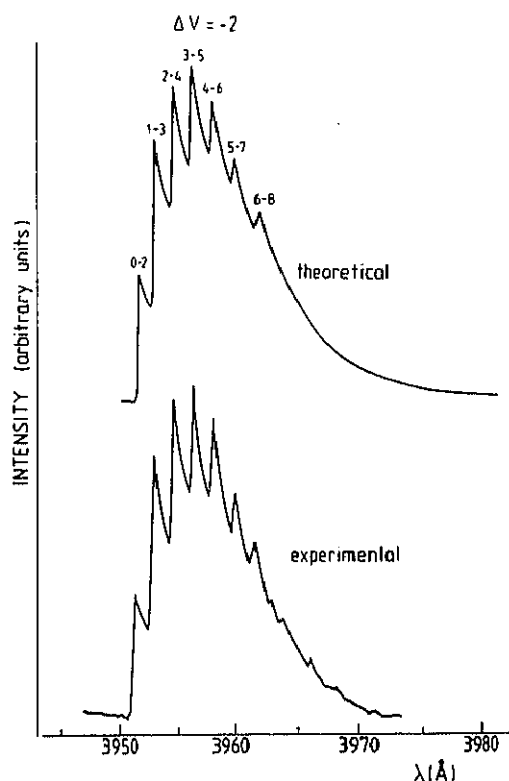


Fig. 1. Comparison between a section of synthetic and experimental spectrum of the  $B(O_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system of  $Au_2$ .

The emission wavelengths were selected by using a 1.20 m monochromator of 0.36 Å FWHM resolution in the first order. Single-photon detection was made with an EMI 9558 QB photomultiplier cooled with dry ice. The spectral response of the spectrometer was determined with calibrated deuterium and tungsten strip lamps for the 3000 to 7000 Å range.

The estimated error of this calibration in the studied spectral range was lower than 5%.

## RESULTS AND DISCUSSION

### 1. The $B(O_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$ system of $Au_2$

**1.1. Intensity of the bands.** The emission spectrum of the  $B(O_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system of  $Au_2$  appears in clearly differentiated groups. Each one of these groups is formed by an ensemble of overlapping bands with  $\Delta v = \text{constant}$ . Each band shows a clear head, a slow degradation to the red and a sharp limit towards the shorter wavelengths. A typical section of the spectrum is shown in Fig. 1. The bands identification was made using the constants of Refs [1] and [2]. The results for the relative intensities of the bands are shown in Table 1.

In order to obtain the population distribution of rotational levels, a synthetic spectrum has been calculated and compared with the experimental one. The shape of each band is obtained adding the contribution of each rotational line using the intermediate coupling scheme [8]. The wave functions were obtained on a basis corresponding to case (a) of HUND. In this basis, the expression for the line strength [9] is

$$S_{J,J'} = (2J' + 1)(2J + 1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Omega' & s & \Omega'' \end{pmatrix}^2 \quad (1)$$

Table 1. Relative band intensities (*I*) for the B(O<sub>u</sub><sup>+</sup>) → X(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) system of Au<sub>2</sub>

Band <i>v'</i> - <i>v''</i>	Band head wavelength (Å)	<i>I</i> (photons/s)
0-0	3892.9	100
0-1	3922.0	73.2 ± 2.2
0-2	3951.7	21.2 ± 2.5
0-3	3980.7	3.7 ± 0.3
1-0	3866.4	57.0 ± 1.4
1-1	3894.7	5.6 ± 1.3
1-2	3923.6	42.0 ± 1.8
1-3	3952.9	31.3 ± 1.2
1-4	3982.4	8.6 ± 1.1
2-0	3839.9	15.9 ± 1.4
2-1	3868.0	32.2 ± 2.1
2-3	3925.2	19.4 ± 1.3
2-4	3954.5	27.4 ± 1.8
2-5	3983.6	13.0 ± 0.6
2-6	4013.3	2.8 ± 0.4
3-1	3841.9	21.0 ± 1.5
3-2	3869.9	11.7 ± 1.3
3-5	3955.9	22.2 ± 1.7
4-2	3843.9	17.4 ± 1.2
4-4	3900.0	9.5 ± 0.7
4-6	3957.6	14.9 ± 1.0
4-7	3986.6	14.4 ± 1.0
4-8	4016.2	4.4 ± 0.5
5-3	3846.1	10.8 ± 1.2
5-5	3902.5	10.4 ± 1.0
5-7	3959.3	9.9 ± 0.9
5-8	3988.3	13.1 ± 1.4
5-9	4017.7	5.8 ± 0.6

and the intensities [10] of rotational lines (photons s<sup>-1</sup>) are given by

$$I_{J,J'} = \frac{64 \pi^4}{3hc^3} \nu^3 N_{E'v'J'} R_e^2(r_{v'v''}) q_{v'v''} \frac{S_{J,J'}}{2J' + 1} \quad (2)$$

where  $\nu$  is the transition frequency,  $N_{E'v'J'}$  is the upper rotational level population,  $R_e(r_{v'v''})$  is the electronic transition moment,  $r_{v'v''}$  is the  $r$ -centroid,  $q_{v'v''}$  is the Franck-Condon factor, and  $S_{J,J'}$  is the line strength that can be obtained by using expression (1) and the intermediate coupling composition of the wave functions.

The band shape can be reproduced by calculation using an effective temperature [6] of  $1000 \pm 25$  K for the population of the rotational levels. To obtain the relative intensity of each band, a fitting of the calculated spectrum to the experimental one was made using the spectroscopic constants taken from Refs [1] and [2]. In Fig. 1, comparison made between sections of the synthetic and experimental spectrum is shown.

**1.2. Calculation of Franck-Condon factors and  $r$ -centroids.** The Rydberg-Klein-Rees (RKR) method [11-13] was used to obtain the internuclear potentials for both electronic states. The results obtained for the Franck-Condon factors and the  $r$ -centroids (Å) in the range 0-10 for  $v'$  and  $v''$  are shown in Table 2. The experimental errors are in the 5% range.

Table 2. Franck-Condon factors and  $r$ -centroids ( $\text{\AA}$ ) for the  $\text{B}(\text{O}_u^+ ) \rightarrow \text{X}(^1\Sigma_g^+ )$  system of  $\text{Au}_2$ 

$v''$	$v'$ 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0.519 2.495	0.317 2.458	0.104 2.422	0.028 2.392	0.007 2.363	0.001 2.321					
1	0.360 2.533	0.058 2.505	0.258 2.463	0.193 2.430	0.087 2.401	0.025 2.370	0.007 2.344	0.002 2.321			
2	0.106 2.576	0.347 2.537	0.007 2.470	0.120 2.470	0.195 2.435	0.131 2.405	0.050 2.372	0.018 2.345	0.005 2.327	0.002 2.309	
3	0.019 2.621	0.214 2.579	0.209 2.542	0.085 2.495	0.023 2.484	0.142 2.440	0.150 2.409	0.091 2.382	0.042 2.358	0.017 2.337	0.004 2.313
4	0.002 2.669	0.056 2.625	0.274 2.582	0.081 2.549	0.151 2.501	0.000 2.351	0.076 2.447	0.137 2.414	0.111 2.386	0.063 2.362	0.022 2.333
5	0.000 2.713	0.009 2.670	0.110 2.627	0.274 2.585	0.009 2.568	0.163 2.507	0.013 2.459	0.021 2.461	0.102 2.420	0.117 2.391	0.082 2.365
6		0.001 2.710	0.023 2.674	0.165 2.630	0.225 2.589	0.005 2.514	0.127 2.513	0.076 2.470	0.000 2.577	0.060 2.428	0.105 2.396
7			0.003 2.720	0.044 2.677	0.208 2.632	0.152 2.593	0.040 2.540	0.073 2.520	0.107 2.476	0.009 2.417	0.023 2.440
8				0.007 2.724	0.073 2.680	0.233 2.635	0.081 2.600	0.088 2.548	0.026 2.531	0.115 2.483	0.035 2.439
9					0.015 2.725	0.110 2.680	0.231 2.638	0.025 2.605	0.123 2.553	0.001 2.591	0.096 2.490
10					0.002 2.771	0.026 2.729	0.143 2.684	0.208 2.641	0.002 2.634	0.135 2.558	0.005 2.482

Note: First line: Franck-Condon factors; second line:  $r$ -centroids.

1.3. *Variation of the transition electronic moment.* The total intensity of an emission band  $I_{v''v'}$  (in photons per s) in the  $r$ -centroid approximation is

$$I_{v''v'} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \bar{\nu}_{v''v'}^3 N_{v'}^2 R_e(r_{v''v'}) q_{v''v'} \quad (3)$$

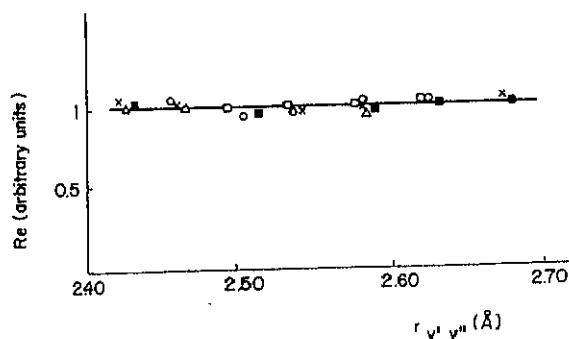


Fig. 2. Relative variation of electronic transition moment vs  $r$ -centroid of the  $\text{B}(\text{O}_u^+ ) \rightarrow \text{X}(^1\Sigma_g^+ )$  system of  $\text{Au}_2$ .  $\square$  Band 0 -  $v''$ ;  $\circ$  band 1 -  $v''$ ;  $\times$  band 2 -  $v''$ ;  $\triangle$  band 3 -  $v''$ ;  $\blacksquare$  band 4 -  $v''$ .

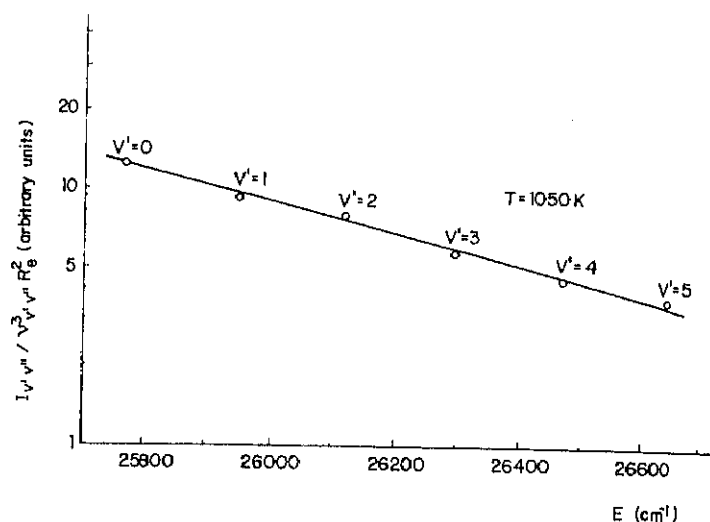


Fig. 3. Experimental population of vibrational levels of the B(O<sub>u'</sub>) state of Au<sub>2</sub> vs Energy.

where  $N_{v'}$  is the number of molecules in the upper vibrational level  $v'$  and  $\bar{\nu}_{v'v''}$  the mean band frequency. For bands with the same upper vibrational level the above expression gives the relative variation in the transition moment with the  $r$ -centroid. In this work the relative transition electronic moments were measured for progressions with upper levels with  $v' = 0-4$ . The five sets of electronic transition moments were normalized to the same relative scale. Figure 2 shows that the electronic transition moment is constant vs  $r$ -centroid in the range from 2.42 to 2.68 Å.

1.4. *Vibrational temperature.* Employing the expression (3) and the corresponding band intensities, population of vibrational levels can be deduced. A Boltzmann plot of

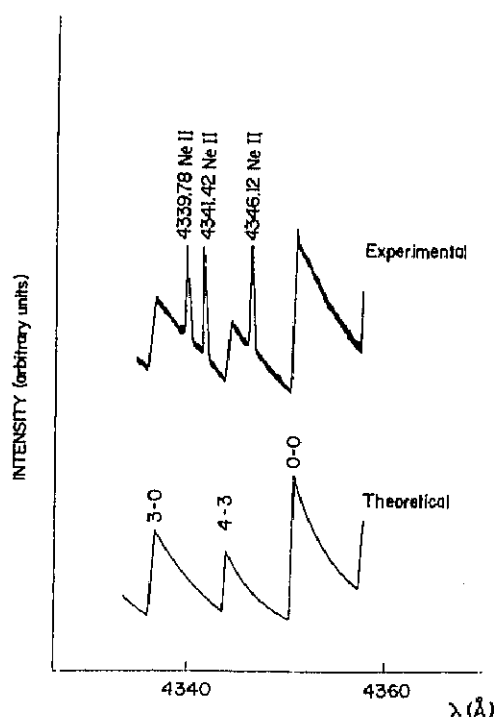


Fig. 4. Comparison between a section of synthetic and experimental spectrum of the A(¹Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) → X(¹Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) system of Ag<sub>2</sub>.



Table 3. Relative band intensities (*I*) for the  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system of  $\text{Ag}_2$ 

Band $v' - v''$	Band head wavelength ( $\text{\AA}$ )	<i>I</i> (photons/s)
0-0	4350.95	100
0-1	4387.56	$196 \pm 12$
0-2	4424.32	$204 \pm 13$
0-3	4461.56	$114 \pm 13$
1-0	4322.09	$186 \pm 14$
1-1	4358.10	$83 \pm 8$
1-2	4394.48	$< 8$
1-4	4468.31	$85 \pm 10$
1-5	4505.77	$81 \pm 9$
2-0	4293.81	$121 \pm 12$
2-2	4365.27	$59 \pm 6$
2-3	4401.50	$53 \pm 6$
2-5	4475.05	$31 \pm 2$
3-0	4266.13	$80 \pm 6$
3-1	4301.21	$13 \pm 1$
3-2	4336.64	$50 \pm 5$
3-3	4372.41	$< 8$
3-4	4408.52	$43 \pm 9$
3-5	4444.98	$20 \pm 2$
4-0	4239.00	$36 \pm 7$
4-2	4308.62	$< 8$
4-3	4343.92	$36 \pm 2$
4-4	4379.57	$9 \pm 1$
4-5	4415.55	$< 8$
4-6	4451.87	$34 \pm 2$
5-1	4246.64	$43 \pm 3$
5-2	4281.17	$< 8$
5-3	4316.02	$27 \pm 2$
5-7	4458.76	$26 \pm 2$
6-1	4220.18	$23 \pm 2$
6-2	4254.28	$21 \pm 2$
6-3	4288.70	$< 8$
6-4	4323.44	$< 8$

these populations vs energy gives a vibrational temperature for the  $B(\text{O}_u^+)$  state of  $1050 \pm 50$  K. Figure 3 shows this plot.

## 2. The $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$ system of $\text{Ag}_2$

**2.1. Intensity of the bands.** The emission spectrum of the  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system of  $\text{Ag}_2$  appears in well differentiated bands. Each band has a clear head close to the blue limit and is degraded to the red. The identification of the bands was made using the values of molecular constants of HERZBERG [14]. A typical section of the spectrum is shown in Fig. 4.

The results for the relative intensities of the bands are shown in Table 3. The experimental errors are in the 5% range. Using these band-intensities and the Franck-Condon principle a value of  $0.12 \pm 0.02 \text{ \AA}$  is deduced for the difference between the positions of equilibrium internuclear distances of the  $A(^1\Sigma_u^+)$  and  $X(^1\Sigma_g^+)$  state.

DOLGUSHIN [15] gives for the  $X(^1\Sigma_g^+)$  state values for the constants  $r_e'$  and  $B_e''$  (namely  $r_e' = 2.50 \text{ \AA}$  and  $B_e'' = 0.0496 \text{ cm}^{-1}$ ).

Therefore we adopted, as a first approximation for the  $A(^1\Sigma_u^+)$  level constants, the values of  $2.62 \text{ \AA}$  and  $0.0452 \text{ cm}^{-1}$  for  $r_e'$  and  $B_e'$ , respectively.  $B_e'$  was obtained from the semiclassical expression [6],  $B_e = h^2/8\pi^2\mu r_e^2$  where  $\mu$  is the reduced mass.

Table 4. Franck-Condon factors and  $r$ -centroids ( $\text{\AA}$ ) for the  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system of Ag<sub>2</sub>

$v''$	$v'$ 0	1	2	3	4	5	6
0	0.11	0.23	0.25	0.19	0.12	0.06	0.02
	2.57	2.54	2.51	2.49	2.47	2.44	2.42
1	0.26	0.16	0.01	0.03	0.12	0.15	0.12
	2.60	2.57	2.53	2.53	2.50	2.47	2.45
2	0.29	0.00	0.01	0.11	0.02	0.01	0.07
	2.63		2.58	2.55	2.52	2.51	2.48
3	0.20	0.08	0.11	0.00	0.08	0.08	0.01
	2.66	2.64	2.61		2.56	2.53	2.50
4	0.10	0.19	0.00	0.10	0.05	0.01	0.08
	2.70	2.67		2.62	2.59	2.58	2.55
5	0.04	0.18	0.07	0.07	0.02	0.09	0.01
	2.73	2.70	2.68	2.65	2.63	2.60	2.56
6	0.01	0.10	0.17	0.00	0.10	0.00	0.06
	2.76	2.74	2.71		2.66		2.61
7	0.00	0.04	0.16	0.09	0.02	0.07	0.04
		2.77	2.74	2.72	2.68	2.67	2.65

Note: first line: Franck-Condon factors; second line:  $r$ -centroids.

Synthetic band spectra have been calculated for the  $A(^1\Sigma_g^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system by using different rotational temperatures and different values of  $B'_v$ . The best fit to the experimental results, regarding band head positions and band shape, was found for  $B'_v - B''_v = -0.0046 \pm 0.0008 \text{ cm}^{-1}$  with a rotational temperature of  $800 \pm 50 \text{ K}$ . If we adopt for  $B'_v$  the value of Ref. [15] the result for  $B'_v$  is  $B'_v = 0.0450 \pm 0.0008 \text{ cm}^{-1}$  which is close to the semiclassical value. Figure 4 shows comparison of sections of the synthetic and experimental spectrum.

2.2. *Calculation of Franck-Condon factors.* As for the Au<sub>2</sub> molecule the RKR method was used to obtain the internuclear potentials. The results obtained for the Franck-Condon factors in the range 0-7 for  $v'$  and  $v''$  are shown in Table 4.

2.3. *Variation of the transition electronic moment.* As in the Au<sub>2</sub> study the relative transition electronic moments were measured for progressions with upper levels with  $v' = 0-4$ . Figure 5 shows that the electronic transition moment is constant vs  $r$ -centroid in the range from 2.57 to 2.70  $\text{\AA}$ .

2.4. *Vibrational temperature.* A Boltzmann plot of the  $A(^1\Sigma_u^+)$  vibrational level populations vs energy gives a temperature of  $850 \pm 50 \text{ K}$ . Figure 6 shows this plot.

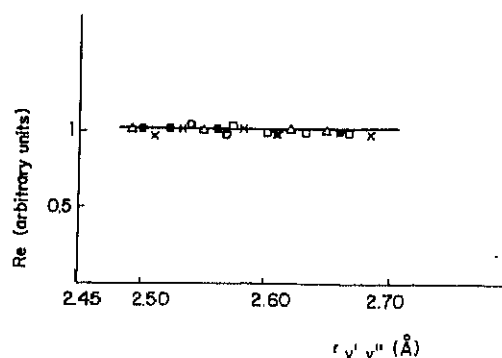


Fig. 5. Relative variation of electronic transition moment vs  $r$ -centroid of the  $A(^1\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$  system of Ag<sub>2</sub>. □ Band 0- $v''$ ; ○ band 1- $v''$ ; × band 2- $v''$ ; △ band 3- $v''$ ; ■ band 4- $v''$ .

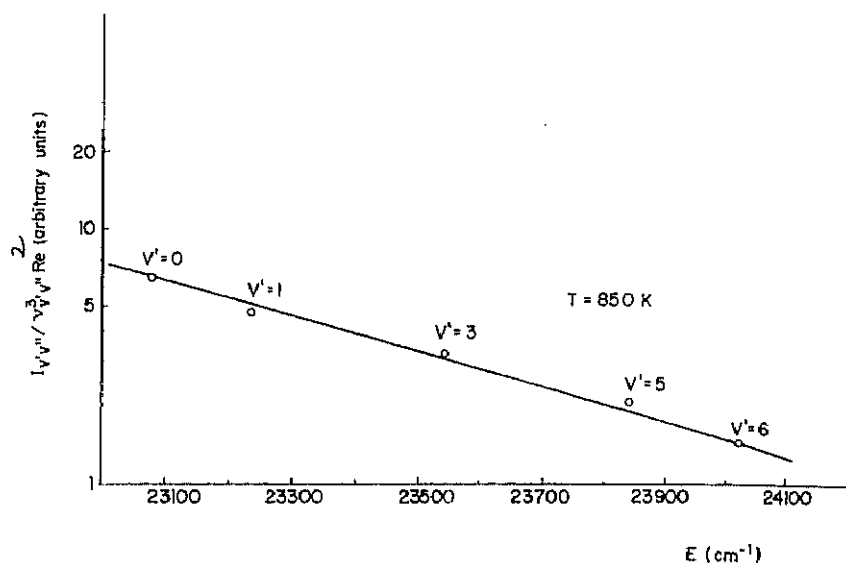


Fig. 6. Experimental population of vibrational levels of the  $A(^1\Sigma_u^+)$  state of  $Ag_2$  vs energy.

### 3. Hollow-cathode discharge excitation temperature

With both lamps of Au and Ag it was found that the rotational and vibrational populations of the  $B(O_u^+)$  and  $A(^1\Sigma_u^+)$  states of  $Au_2$  and  $Ag_2$  respectively, can be described by a Boltzmann distribution with a rotovibrational temperature. In the present experimental conditions the number of the hard-sphere collisions between the molecules and the filling gas (Ne at 10 Torr pressure) is about 80 per  $\mu s$ . This number of collisions could be enough to relax the vibrational population to equilibrium if the lifetimes of vibrational states are longer than 0.25  $\mu s$ .

*Acknowledgement*—This work was made with support from the Spanish C.I.C.Y.T. (project MAT89-59-CE).

### REFERENCES

- [1] C. W. Bauschlicher, Jr, S. R. Langhoff and H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **91**, 2412 (1989).
- [2] P. J. Hay and R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **83**, 5174 (1985).
- [3] S. P. Walch, C. W. Bauschlicher, Jr and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **85**, 5900 (1986).
- [4] H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4657 (1981).
- [5] J. Ruamps, *Ann. Phys.* **4**, 1111 (1959).
- [6] L. L. Ames and R. F. Barrow, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 39 (1967).
- [7] C. M. Brown and M. L. Ginter, *J. Molec. Spectrosc.* **69**, 25 (1978).
- [8] J. L. Femenias, *Can. J. Phys.* **55**, 1733 (1977).
- [9] L. Landau and E. Lifchitz, *Théorie quantique relativiste Première Partie. Physique Théorique*. Tome IV, p. 230. Editions MIR Moscou (1972).
- [10] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd Edn. Van Nostrand Reinhold Company, New York (1950).
- [11] R. Rydberg, *Z. Physik* **73**, 376 (1931).
- [12] O. Klein, *Z. Physik* **76**, 226 (1932).
- [13] A. L. G. Rees, *Proc. Phys. Soc.* **A59**, 988 (1947).
- [14] H. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979).
- [15] M. D. Dolgushin, *Opt. Spect* **19**, 519 (1965).

## APENDICES

### Apéndice I.1 Programa "Lnumerv.for"

Con este programa se obtienen las funciones de onda al integrar la ecuación de Schrödinger con un potencial semiempírico.

### Apéndice I.2 Programa "Pradial.for"

Programa con el que se obtiene la parte radial de la probabilidad de transición utilizando las funciones de onda obtenidas con el programa anterior.

### Apéndice I.3 Programa "Lnumpcor.for"

Con este programa se obtienen las funciones de onda al integrar la ecuación de Schrödinger con un potencial semiempírico, al que se le suma un potencial de polarización del "core".

### Apéndice I.4 Programa "Lprotra.for"

Programa con el que se obtiene la parte radial de la probabilidad de transición, utilizando las funciones de onda obtenidas con el programa Lnumpcor. for y teniendo en cuenta la polarización del "core".

### Apéndice I.5 Programa "Rel.for"

Con este programa se obtienen las funciones de onda al integrar la ecuación de Schrödinger con un potencial semiempírico al que se le suma un potencial de polarización del "core", se tiene en cuenta el tamaño finito del núcleo y se incluyen correcciones relativistas.

### Apéndice I.6 Programa "Relpro.for"

Programa con el que se obtiene la parte radial de la probabilidad de transición, utilizando las funciones de onda obtenidas con el programa anterior, pudiendo incluir también una corrección al momento dipolar.

# APENDICE I.1

```

Program lnumerov.for
double precision F(2001),R,ro,V(2001)
real*8 x,Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
integer Z,l
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,Iresp,V
character*20 fichero
character*1 Iopcion
c SE PONEN A CERO LAS VARIABLES DE CONTROL DE INTERPOLACION
c DE LOS PARAMETROS DEL POTENCIAL
e1=0
e2=0
e3=0
e4=0
c EL VALOR DE LA VARIABLE R INDICA QUE LAS ENERGIAS DEBERAN
c ENTRAR EN u.a. Y QUE LAS r VENDRAN DADAS EN RADIOS DE Bohr
R=1
c MENU
Write(*,*) 'Elegir'
Write(*,*) '1) Calculo de autovalores de la energàa'
Write(*,*) '2) Calculo de los parametros del potencial'
Read(*,*) Iresp
c ENTRADA DE DATOS DEL ATOMO
10 Write(*,*) 'Introducir el valor inicial de la energia en u.a.'
read(*,*) Ener
Write(*,*) 'Introducir l'
read(*,*) l
c ENTRADA DE DATOS PARA EL CALCULO
12 write(*,*) 'Introducir el numero de puntos para el calculo'
read(*,*) n
c SE PONEN A CERO LAS VARIABLES DE CONTROL DEL TAMAÑO DEL INTERVAL
c DE INTEGRACION Y DE LA CONVERGENCIA DEL CALCULO
DE=0.0
15 call potencial
c CALCULOS HACIA LA IZQUIERDA Y HACIA LA DERECHA
h=1.0/16.0
30 call ciclo1
call ciclo2
c CALCULO DE LA CORRECCION DE LA ENERGIA
c SI EL CALCULO ES PRECISO SE ALMACENAN DATOS
c EN CASO CONTRARIO SE REINICIA EL PROCESO EN 15
Y1=(F(lp)-F(lp-1))/(1.0/16.0)
Y2=(F(lp+1)-F(lp))/(1.0/16.0)
Y3=((Y1-Y2)/F(lp))
Write(*,*) Y3
pause
if (ABS(Y3).LT.1.0d-5) go to 55
DE=Y3
If(Iresp.EQ.2) go to 15
If(Iresp.EQ.1) then
e1=e2
e2=Ener
e3=e4
e4=DE
If (e1.EQ.0) then
Ener=(1.05)*Ener
else
Ener=e1-(e2-e1)*e3/(e4-e3)
end if
go to 15

```

```

end if
c ALMACENAMIENTO DE DATOS
55 Write(*,*) 'En que fichero se almacena la funcion de onda'
   read(*,*) fichero
   write(*,*) fichero
   open(9,FILE=fichero,status='new')
   write(9,*) Ener,n,Hgg
   do 60 i=1,n
   ro=-4.0+(i-1)/16.0
   write(9,*) F(i)*dsqrt((1.0/Z)*dexp(ro))
60 continue
   close(9)
c VISUALIZACION DE LOS DATOS
   Write(*,*) 'La energia del nivel es:'
   Write (*,*) Ener
   If (iresp.EQ.1) go to 70
   Write(*,*) 'El par metro incognita del potencial vale:'
   Write(*,*) Hgg
70 Write(*,*) 'Quiere repetir los calculos con mas puntos s/n ?'
   Read (*,*) Iopcion
   If (Iopcion.EQ.'s') goto 12
   stop
   end
c -----
   subroutine Potencial

   double precision F(2001),R,ro,V(2001)
   real*8 x,Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
   integer Z,l
   common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,Iresp,V
   If (DE.EQ.0) goto 925
   If (Iresp.EQ.2) goto 940
   If (Iresp.EQ.1) goto 950
c ENTRADA DE LOS PARAMETROS DEL POTENCIAL
925 Write(*,*) 'Introducir Z, H y d'
   read(*,*) Z,Hgg,d
   goto 950
940 e1=e2
   e2=Hgg
   e3=e4
   e4=DE
   If (e3.EQ.0) goto 945
   Hgg=e1-(e2-e1)*e3/(e4-e3)
   goto 950
945 Hgg=Hgg+Hgg/20
c CALCULO DEL PUNTO CLASICO DE RETROCESO
950 lp=0
1050 do 1060 j=2,n
   ro=-4.0+(j-1)/16.0
   x=(1.0/Z)*dexp(ro)
c AQUI SE INCLUYE LA Zefectiva QUE DEBE CAMBIARSE SEGUN EL
c POTENCIAL UTILIZADO
c -----
c PARA EL POTENCIAL DE Ganas-Green
   If(x/d.GT.70) then
   Ze=1.0
   else
   Ze=1+((Z-1)/(Hgg*(dexp(x/d)-1)+1))
   end if
c -----
   V(j)=((1+0.5)**2)-2*Ze*x-2*Ener*(x**2)
   If (V(j).LE.0.0) lp=j
1060 continue
   return

```

```

integer Z,l
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,Iresp,V
real*8 norma,AA,BB,CC
norma=0
do 1100 i=1,n
F(i)=0
1100 continue
AA=0
BB=0
CC=0
c  CONDICIONES DE CONTORNO
ro=-4.0+(n-1)/16.0
x=(1.0/Z)*dexp(ro)
F(n)=(1.0/dsqrt(x))*dexp(-dsqrt(-2*Ener/R)*x)
Write(*,*) F(n)
ro=-4.0+(n-2)/16.0
x=(1.0/Z)*dexp(ro)
F(n-1)=(1.0/dsqrt(x))*dexp(-dsqrt(-2*Ener/R)*x)
Write(*,*) F(n-1)
do 1200 i=n,n-1,-1
write(*,*) i
AA=(1-(h**2)*((V(i))/R)/12)*F(i)
If (i.ne.n-1) BB=AA
1200 continue
c  CALCULO HACIA LA DERECHA
do 1300 i=n-1,lp+1,-1
Write(*,*) i
CC=2*AA-BB+(h**2)*((V(i))/R)*F(i)
F(i-1)=CC/(1-(h**2)*((V(i-1))/R)/12)
BB=AA
AA=CC
1300 continue
1310 do 1400 i=n,lp,-1
F(i)=F(i)/F(lp)
1400 continue
return
end

c  -----
c  subroutine ciclo2
c  SUBROUTINA DEL CALCULO HACIA LA IZQUIERDA
double precision F(2001),R,ro,V(2001)
real*8 x,Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
integer Z,l
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,Iresp,V
real*8 norma,AA,BB,CC
AA=0
BB=0
CC=0
c  CONDICIONES DE CONTORNO
c  CONDICIONES DE CONTORNO
ro=-4
F(1)=((1.0/Z)*dexp(ro))**(1+0.5)
ro=-4+1/16
F(2)=((1.0/Z)*dexp(ro))**(1+0.5)
do 2200 i=1,2
AA=(1-(h**2)*((V(i))/R)/12)*F(i)
If (i.ne.2) BB=AA
2200 continue
c  CALCULO HACIA LA IZQUIERDA
do 2300 i=2,lp-1
Write(*,*) i
CC=2*AA-BB+(h**2)*((V(i))/R)*F(i)
F(i+1)=CC/(1-(h**2)*((V(i+1))/R)/12)

```

end

```
c -----
c subroutine ciclo1
c SUBROUTINA DE CALCULO HACIA LA DERECHA
double precision F(2001),R,ro,V(2001)
real*8 x,Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
integer Z,l
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,Iresp,V
real*8 norma,AA,BB,CC
norma=0
do 1100 i=1,n
F(i)=0
1100 continue
AA=0
BB=0
CC=0
c CONDICIONES DE CONTORNO
ro=-4.0+(n-1)/16.0
x=(1.0/Z)*dexp(ro)
F(n)=(1.0/dsqrt(x))*dexp(-dsqrt(-2*Ener/R)*x)
Write(*,*) F(n)
ro=-4.0+(n-2)/16.0
x=(1.0/Z)*dexp(ro)
F(n-1)=(1.0/dsqrt(x))*dexp(-dsqrt(-2*Ener/R)*x)
Write(*,*) F(n-1)
do 1200 i=n,n-1,-1
write(*,*) i
AA=(1-(h**2)*((V(i))/R)/12)*F(i)
If (i.ne.n-1) BB=AA
1200 continue
c CALCULO HACIA LA DERECHA
do 1300 i=n-1,lp+1,-1
Write(*,*) i
CC=2*AA-BB+(h**2)*((V(i))/R)*F(i)
F(i-1)=CC/(1-(h**2)*((V(i-1))/R)/12)
BB=AA
AA=CC
1300 continue
1310 do 1400 i=n,lp,-1
F(i)=F(i)/F(lp)
1400 continue
return
end
```

```
c -----
c subroutine ciclo2
c SUBROUTINA DEL CALCULO HACIA LA IZQUIERDA
double precision F(2001),R,ro,V(2001)
real*8 x,Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
integer Z,l
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,Iresp,V
real*8 norma,AA,BB,CC
AA=0
BB=0
CC=0
c CONDICIONES DE CONTORNO
c CONDICIONES DE CONTORNO
ro=-4
F(1)=((1.0/Z)*dexp(ro))**(1+0.5)
ro=-4+1/16
F(2)=((1.0/Z)*dexp(ro))**(1+0.5)
do 2200 i=1,2
AA=(1-(h**2)*((V(i))/R)/12)*F(i)
```



```
BB=AA
AA=CC
2300 continue
norma=F(lp)
do 2400 i=1,lp
F(i)=F(i)/norma
2400 continue
return
end
```

## APENDICE I.2

```

program Pradial.for
double precision Ener,A(1001),B(1001),momento,h,ro,p
character*20 fichero,archivo
common A,B,h,n1,n2,IZ
write(*,*) 'Introducir la Z del tomo'
read(*,*) IZ
Write(5,*)
Open(10,File='Talio.in',status='old')
Open(7,File='Talio.pdt',status='new')
1 Read(10,*) fichero,archivo
  if (fichero.eq.'fin') goto 2
  Open(8,File=fichero,status='old')
  Open(9,File=archivo,status='old')
  Read(8,*) Ener,n1,Hgg
  Read(9,*) Ener,n2,Hgg
  do 30 i=1,900
    A(i)=0
    B(i)=0
30 continue
  do 40 i=1,n1
    Read(8,*) A(i)
40 continue
  do 50 i=1,n2
    Read(9,*) B(i)
50 continue
  close(8)
  close(9)

h=1.0/16.0
call REDB
momento=0
do 100 i=1,n1-2,2
  ro=-4.0+((i-1)/16.0)
  momento=momento+A(i)*B(i)*dexp(2.0*ro)
  momento=momento+2*A(i+1)*B(i+1)*dexp(2.0*ro+1.0/8.0)
100 continue
p=-8.0
momento=2*momento-A(1)*B(1)*dexp(p)
momento=momento+A(n1)*B(n1)*dexp(2.0*ro+1.0/8.0)
momento=momento*h/3.0
momento=(momento/(IZ**2))**2
Write(5,*) fichero,archivo
Write(5,*) momento
Write(5,*)
Write(7,*) fichero,archivo
Write(7,*) momento
Write(7,*)
goto 1
2 close(7)
  close(10)
  stop
end

subroutine REDB
double precision A(1001),B(1001),h,ro,p
common A,B,h,n1,n2,IZ
double precision h1,h2,suma1,suma2
h1=h

```

```

h2=h
sumal=0
suma2=0
IF (MOD(n1,2).EQ.0) n1=n1-1
IF (MOD(n2,2).EQ.0) n2=n2-1
do 1000 i=1,n1-1,2
ro=-4.0+((i-1)/16.0)
sumal=sumal+(A(i)**2)*dexp(ro)+2*(A(i+1)**2)*dexp(ro+1.0/16.0)
1000 continue
p=-4.0
sumal=((2*sumal-(A(1)**2)*dexp(p)+(A(n1)**2)*dexp(ro+1.0/16.0))
>*h1/3)/IZ
do 1010 i=1,n2-1,2
ro=-4.0+((i-1)/16.0)
suma2=suma2+(B(i)**2)*dexp(ro)+2*(B(i+1)**2)*dexp(ro+1.0/16.0)
1010 continue
p=-4.0
suma2=((2*suma2-(B(1)**2)*dexp(p)+(B(n2)**2)*dexp(ro+1.0/16.0))
>*h1/3)/IZ
do 1020 i=1,n1
A(i)=A(i)/dsqrt(sumal)
1020 continue
do 1030 i=1,n2
B(i)=B(i)/dsqrt(suma2)
1030 continue
if (n1.GE.n2) n1=n2
return
end

```

# APENDICE I.3

```

Program lnumpcor.for
double precision F(2001),R,ro,V(2001)
real*8 x,Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
integer Z,l
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,Iresp,V
character*20 fichero
character*1 Iopcion
c SE PONEN A CERO LAS VARIABLES DE CONTROL DE INTERPOLACION
c DE LOS PARAMETROS DEL POTENCIAL
e1=0
e2=0
e3=0
e4=0
c EL VALOR DE LA VARIABLE R INDICA QUE LAS ENERGIAS DEBERAN
c ENTRAR EN u.a. Y QUE LAS r VENDRAN DADAS EN RADIOS DE Bohr
R=1
c MENU
Write(*,*) 'Elegir'
Write(*,*) '1) Calculo de autovalores de la energíaa'
Write(*,*) '2) Calculo de los parametros del potencial'
Read(*,*) Iresp
c ENTRADA DE DATOS DEL ATOMO
10 Write(*,*) 'Introducir el valor inicial de la energia en u.a.'
read(*,*) Ener
Write(*,*) 'Introducir l'
read(*,*) l
c ENTRADA DE DATOS PARA EL CALCULO
12 write(*,*) 'Introducir el numero de puntos para el calculo'
read(*,*) n
c SE PONEN A CERO LAS VARIABLES DE CONTROL DEL TAMAÑO DEL INTERVALO
c DE INTEGRACION Y DE LA CONVERGENCIA DEL CALCULO
DE=0.0
15 call potencial
c CALCULOS HACIA LA IZQUIERDA Y HACIA LA DERECHA
h=1.0/16.0
30 call ciclo1
call ciclo2
c CALCULO DE LA CORRECCION DE LA ENERGIA
c SI EL CALCULO ES PRECISO SE ALMACENAN DATOS
c EN CASO CONTRARIO SE REINICIA EL PROCESO EN 15
Y1=(F(lp)-F(lp-1))/(1.0/16.0)
Y2=(F(lp+1)-F(lp))/(1.0/16.0)
Y3=((Y1-Y2)/F(lp))
Write(*,*) Y3
if (ABS(Y3).LT.1.0d-5) go to 55
DE=Y3
If(Iresp.EQ.2) go to 15
If(Iresp.EQ.1) then
e1=e2
e2=Ener
e3=e4
e4=DE
If (e1.EQ.0) then
Ener=(1.05)*Ener
else
Ener=e1-(e2-e1)*e3/(e4-e3)
end if
go to 15
end if

```

```

c   ALMACENAMIENTO DE DATOS
55  Write(*,*) 'En que fichero se almacena la funcion de onda'
    read(*,*) fichero
    write(*,*) fichero
    open(9,FILE=fichero,status='new')
    write(9,*) Ener,n,Hgg
    do 60 i=1,n
        ro=-4.0+(i-1)/16.0
        write(9,*) F(i)*dsqrt((1.0/Z)*dexp(ro))
60  continue
    close(9)
c   VISUALIZACION DE LOS DATOS
    Write(*,*) 'La energia del nivel es:'
    Write(*,*) Ener
    If (iresp.EQ.1) go to 70
    Write(*,*) 'El par metro incognita del potencial vale:'
    Write(*,*) Hgg
70  Write(*,*) 'Quiere repetir los calculos con mas puntos s/n ?'
    Read(*,*) Iopcion
    If (Iopcion.EQ.'s') goto 12
    stop
    end
c   -----
    subroutine Potencial

    double precision F(2001),R,ro,V(2001)
    real*8 x,Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
    integer Z,l
    common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,Iresp,V
    real*8 alfa,rcorte
    If (DE.EQ.0) goto 925
    If (Iresp.EQ.2) goto 940
    If (Iresp.EQ.1) goto 950
c   ENTRADA DE LOS PARAMETROS DEL POTENCIAL
925 Write(*,*) 'Introducir Z, H, d, alfa, rcorte '
    read(*,*) Z,Hgg,d,alfa,rcorte
    goto 950
940 e1=e2
    e2=Hgg
    e3=e4
    e4=DE
    If (e3.EQ.0) goto 945
    Hgg=e1-(e2-e1)*e3/(e4-e3)
    goto 950
945 Hgg=Hgg+Hgg/20
c   CALCULO DEL PUNTO CLASICO DE RETROCESO
950 lp=0
1050 do 1060 j=2,n
    ro=-4.0+(j-1)/16.0
    x=(1.0/Z)*dexp(ro)
c   AQUÍ SE INCLUYE LA Zefectiva QUE DEBE CAMBIARSE SEGUN EL
c   POTENCIAL UTILIZADO
c   -----
c   PARA EL POTENCIAL DE Ganas-Green
    If(x/d.GT.70) then
        Ze=1.0
    else
        Ze=1+((Z-1)/(Hgg*(dexp(x/d)-1)+1))
    end if
c   -----
    V(j)=((1+0.5)**2)-2*Ze*x-2*Ener*(x**2)
    V(j)=V(j)-alfa*(x**4)/(((x**2)+(rcorte**2))**3)
    If (V(j).LE.0.0) lp=j
1060 continue

```

```
return
end
```

```
C -----
C subroutine ciclo1
C SUBROUTINA DE CALCULO HACIA LA DERECHA
double precision F(2001),R,ro,V(2001)
real*8 x,Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
integer Z,l
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,Iresp,V
real*8 norma,AA,BB,CC
norma=0
do 1100 i=1,n
F(i)=0
1100 continue
AA=0
BB=0
CC=0
C CONDICIONES DE CONTORNO
ro=-4.0+(n-1)/16.0
x=(1.0/Z)*dexp(ro)
F(n)=(1.0/dsqrt(x))*dexp(-dsqrt(-2*Ener/R)*x)
Write(*,*) F(n)
ro=-4.0+(n-2)/16.0
x=(1.0/Z)*dexp(ro)
F(n-1)=(1.0/dsqrt(x))*dexp(-dsqrt(-2*Ener/R)*x)
Write(*,*) F(n-1)
do 1200 i=n,n-1,-1
write(*,*) i
AA=(1-(h**2)*((V(i))/R)/12)*F(i)
If (i.ne.n-1) BB=AA
1200 continue
C CALCULO HACIA LA DERECHA
do 1300 i=n-1,lp+1,-1
Write(*,*) i
CC=2*AA-BB+(h**2)*((V(i))/R)*F(i)
F(i-1)=CC/(1-(h**2)*((V(i-1))/R)/12)
BB=AA
AA=CC
1300 continue
1310 do 1400 i=n,lp,-1
F(i)=F(i)/F(lp)
1400 continue
return
end
```

```
C -----
C subroutine ciclo2
C SUBROUTINA DEL CALCULO HACIA LA IZQUIERDA
double precision F(2001),R,ro,V(2001)
real*8 x,Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
integer Z,l
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,Iresp,V
real*8 norma,AA,BB,CC
AA=0
BB=0
CC=0
C CONDICIONES DE CONTORNO
C CONDICIONES DE CONTORNO
ro=-4.0
F(1)=((1.0/Z)*dexp(ro))**(1+0.5)
ro=-4.0+1.0/16.0
F(2)=((1.0/Z)*dexp(ro))**(1+0.5)
do 2200 i=1,2
```

```

      AA=(1-(h**2)*((V(i))/R)/12)*F(i)
      If (i.ne.2) BB=AA
2200  continue
C    CALCULO HACIA LA IZQUIERDA
      do 2300 i=2,lp-1
      Write(*,*) i
      CC=2*AA-BB+(h**2)*((V(i))/R)*F(i)
      F(i+1)=CC/(1-(h**2)*((V(i+1))/R)/12)
      BB=AA
      AA=CC
2300  continue
      norma=F(lp)
      do 2400 i=1,lp
      F(i)=F(i)/norma
2400  continue
      return
      end

```

# APENDICE I.4

```

program Lprota.for
double precision Ener,A(1001),B(1001),momento,h,ro,p
real*8 alfa,rcorte,mmento2,mdip
character*20 fichero,archivo,respuesta
common A,B,h,n1,n2,IZ
write(*,*) 'Introducir la Z del tomo'
read(*,*) IZ

```

C.....  
c Existe la posibilidad de introducir un momento dipolar modificado  
c introduciendo datos sobre la polarizabilidad del core  
C.....

```

    alfa=0.0
    Write(*,*) 'Va a considerarse un momento dipolar modificado?'
    read(*,*) respuesta
    If (respuesta.EQ.'n') goto 70
    Write(*,*) 'Introducir la polarizabilidad y el radio de corte'
    Read(*,*) alfa,rcorte
70  Write(5,*)
    Open(10,File='Talio.in',status='old')
    Open(7,File='Talio.pdt',status='new')
    1  Read(10,*) fichero,archivo
    if (fichero.eq.'fin') goto 2
    Open(8,File=fichero,status='old')
    Open(9,File=archivo,status='old')
    Read(8,*) Ener,n1,Hgg
    Read(9,*) Ener,n2,Hgg
    do 30 i=1,900
    A(i)=0
    B(i)=0
30  continue
    do 40 i=1,n1
    Read(8,*) A(i)
40  continue
    do 50 i=1,n2
    Read(9,*) B(i)
50  continue
    close(8)
    close(9)

    h=1.0/16.0
    call REDB
    momento=0
    mmento2=0
    do 100 i=1,n1-2,2
    ro=-4.0+((i-1)/16.0)
    momento=momento+A(i)*B(i)*dexp(2.0*ro)
    momento=momento+2*A(i+1)*B(i+1)*dexp(2.0*ro+1.0/8.0)
    If (alfa.EQ.0.0) then
    mmento2=momento
    else
    mdip=1-alfa*(dexp(2.0*ro)/(IZ**2)+(rcorte**2))**(-1.5)
    mmento2=mmento2+A(i)*B(i)*dexp(2.0*ro)*mdip
    mdip=1-alfa*(dexp(2.0*ro+1.0/8.0)/(IZ**2)+(rcorte**2))**(-1.5)
    mmento2=mmento2+2*A(i+1)*B(i+1)*dexp(2.0*ro+1.0/8.0)*mdip
    end if
100 continue
    p=-8.0
    momento=2*momento-A(1)*B(1)*dexp(p)

```



```

momento=momento+A(n1)*B(n1)*dexp(2.0*ro+1.0/8.0)
momento=momento*h/3.0
momento=(momento/(IZ**2))**2
If (alfa.EQ.0.0) then
mmento2=momento
else
mdip=1-alfa*(dexp(p)/(IZ**2)+(rcorte**2))**(-1.5)
mmento2=2*mmento2-A(1)*B(1)*dexp(p)*mdip
mdip=1-alfa*(dexp(2.0*ro+1.0/8.0)/(IZ**2)+(rcorte**2))**(-1.5)
mmento2=mmento2+A(n1)*B(n1)*dexp(2.0*ro+1.0/8.0)*mdip
mmento2=mmento2*h/3.0
mmento2=(mmento2/(IZ**2))**2
end if
Write(5,*) fichero,archivo
Write(5,*) momento,mmento2
Write(5,*)
Write(7,*) fichero,archivo
Write(7,*) momento,mmento2
Write(7,*)
goto 1
2 close(7)
close(10)
stop
end

subroutine REDB
double precision A(1001),B(1001),h,ro,p
common A,B,h,n1,n2,IZ
double precision h1,h2,suma1,suma2
h1=h
h2=h
suma1=0
suma2=0
IF (MOD(n1,2).EQ.0) n1=n1-1
IF (MOD(n2,2).EQ.0) n2=n2-1
do 1000 i=1,n1-1,2
ro=-4.0+((i-1)/16.0)
suma1=suma1+(A(i)**2)*dexp(ro)+2*(A(i+1)**2)*dexp(ro+1.0/16.0)
1000 continue
p=-4.0
suma1=((2*suma1-(A(1)**2)*dexp(p)+(A(n1)**2)*dexp(ro+1.0/16.0))
>*h1/3)/IZ
do 1010 i=1,n2-1,2
ro=-4.0+((i-1)/16.0)
suma2=suma2+(B(i)**2)*dexp(ro)+2*(B(i+1)**2)*dexp(ro+1.0/16.0)
1010 continue
p=-4.0
suma2=((2*suma2-(B(1)**2)*dexp(p)+(B(n2)**2)*dexp(ro+1.0/16.0))
>*h1/3)/IZ
do 1020 i=1,n1
A(i)=A(i)/dsqrt(suma1)
1020 continue
do 1030 i=1,n2
B(i)=B(i)/dsqrt(suma2)
1030 continue
if (n1.GE.n2) n1=n2
return
end

```

# APENDICE I.5

```

Program Rel.for
double precision F(2001),R,ro,V(2001),x(2001),jor,spin,ls
real*8 Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,module
integer Z,l
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,V,ls
character*20 fichero
character*1 Iopcion
common/opciones/Iresp
real*8 ef
ef=1.0/137.038
c SE PONEN A CERO LAS VARIABLES DE CONTROL DE INTERPOLACION
c DE LOS PARAMETROS DEL POTENCIAL
e1=0
e2=0
e3=0
e4=0
c EL VALOR DE LA VARIABLE R INDICA QUE LAS ENERGIAS DEBERAN
c ENTRAR EN u.a. Y QUE LAS r VENDRAN DADAS EN RADIOS DE Bohr
R=1
c MENU
Write(*,*) 'Elegir'
Write(*,*) '1) Calculo de autovalores de la energìa'
Write(*,*) '2) Calculo de los parametros del potencial'
Read(*,*) Iresp
c ENTRADA DE DATOS DEL ATOMO
10 Write(*,*) 'Introducir el valor inicial de la energia en u.a.'
read(*,*) Ener
Write(*,*) 'Introducir l y j'
read(*,*) l,jor
spin=0.5
Write(*,*) 'Introduzca Z'
Read(*,*) Z

ls=0.5*(jor*(jor+1)-l*(l+1)-spin*(spin+1))
c ENTRADA DE DATOS PARA EL CALCULO
12 write(*,*) 'Introducir el numero de puntos para el calculo'
read(*,*) n
c SE PONEN A CERO LAS VARIABLES DE CONTROL DEL TAMAÑO DEL INTERVALO
c DE INTEGRACION Y DE LA CONVERGENCIA DEL CALCULO
DE=0.0
15 call potencial
c CALCULOS HACIA LA IZQUIERDA Y HACIA LA DERECHA
h=1.0/16.0
30 call ciclo1
call ciclo2
c CALCULO DE LA CORRECCION DE LA ENERGIA
c SI EL CALCULO ES PRECISO SE ALMACENAN DATOS
c EN CASO CONTRARIO SE REINICIA EL PROCESO EN 15
Y1=(F(lp)-F(lp-1))/(1.0/16.0)
Y2=(F(lp+1)-F(lp))/(1.0/16.0)
Y3=((Y1-Y2)/F(lp))
Write(*,*) Y3,Ener
if(ABS(Y3).LT.1.0d-5)goto 55
DE=Y3
If(Iresp.EQ.2) go to 15
If(Iresp.EQ.1) then
e1=e2
e2=Ener
e3=e4

```

```

e4=DE
If (e1.EQ.0) then
Ener=(1.0+(Z*ef)**2)*Ener
else
Ener=e1-(e2-e1)*e3/(e4-e3)
end if
go to 15
end if

```

c ALMACENAMIENTO DE DATOS

```

55 Write(*,*) 'En que fichero se almacena la funcion de onda'
read(*,*) fichero
write(*,*) fichero
open(9,FILE=fichero,status='new')
write(9,*) Ener,n,Hgg
do 60 i=1,n
ro=-10.0+(i-1)/16.0
write(9,*) F(i)*dsqrt((1.0/Z)*dexp(ro))
60 continue
close(9)

```

c VISUALIZACION DE LOS DATOS

```

Write(*,*) 'La energia del nivel es:'
Write(*,*) Ener
If (iresp.EQ.1) go to 70
Write(*,*) 'El par metro incognita del potencial vale:'
Write(*,*) Hgg
Write(*,*) 'En que fichero se almacena el potencial'
read(*,*) fichero
write(*,*) fichero
open(10,FILE=fichero,status='new')
do 62 i=1,n
write(10,*) V(i)
62 continue
close(10)
70 Write(*,*) 'Quiere repetir los calculos con mas puntos s/n?'
Read(*,*) Iopcion
If (Iopcion.EQ.'s') goto 12
stop
end

```

c

```

-----
subroutine Potencial
double precision F(2001),R,ro,V(2001),x(2001),ls
real*8 Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
integer Z,l
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,V,ls
integer delta
real*8 alfa,rc,ef,vrel,arel,brel,crel,drel(2001),rnu,Nmasa
common/darwin/ef,vrel,crel,drel,li/opciones/Iresp
delta=0
if(1.EQ.0) delta=1
ef=1.0/137.038
If (DE.EQ.0) goto 925
If (Iresp.EQ.2) goto 940
If (Iresp.EQ.1) goto 950

```

c ENTRADA DE LOS PARAMETROS DEL POTENCIAL

```

925 Write(*,*) 'Introducir Numero de masa, H, d, alfa, rcorte '
read(*,*) Nmasa,Hgg,d,alfa,rc
goto 946
940 e1=e2
e2=Hgg
e3=e4
e4=DE
if (e3.EQ.0) goto 945
Hgg=e1-(e2-e1)*e3/(e4-e3)
goto 950

```

```

945 Hgg=Hgg+Hgg/20
C CALCULO DEL PUNTO CLASICO DE RETROCESO
946 do 947 j=1,n
    ro=-10.0+(j-1)/16.0
    x(j)=(1.0/Z)*dexp(ro)
947 continue
    rnu=(Nmasa**((1/3)))*1.2*(10**(-5.0))/0.53
950 lp=0
1050 do 1060 j=2,n
C   AQUÍ SE INCLUYE LA Zefectiva QUE DEBE CAMBIARSE SEGUN EL
C   POTENCIAL UTILIZADO
C   -----
C   PARA EL POTENCIAL DE Ganas-Green
    If(x(j)/d.GT.70) then
        Ze=1.0
    else
        If(x(j).GE.rnu)then
            Ze=1+((Z-1)/(Hgg*(dexp(x(j)/d)-1)+1))
        else
            Ze=-0.5*Z*x(j)*(((x(j)/rnu)**2)-3.0)/rnu
        end if
    end if
C   -----
    V(j)=((1+0.5)**2)-2*Ze*x(j)-2*Ener*(x(j)**2)
    V(j)=V(j)-(ef*(V(j)-((1+0.5)**2))/(2*x(j)))**2
    vrel=0.0
    If(x(j).GE.rnu)then
        V(j)=V(j)-alfa*(x(j)**4)/(((x(j)**2)+(rc**2))**3)
        arel=(Z-1)*Hgg*dexp(x(j)/d)/(((Hgg*(dexp(x(j)/d)-1)+1)**2)*d)
        brel=-alfa*((x(j)**2)*((rc**2)-2*(x(j)**2)))/(((x(j)**2)+(rc**2))
>*4)
        crel=arel+brel+Ze/x(j)
        vrel=(ef**2)*crel*(0.25*delta*(x(j)**0.5)+ls)
    else
        V(j)=V(j)+((ef*x(j))**2)*Z*(0.25*delta*(x(j)**0.5)+ls)/(rnu**3)
    end if
    if(1.EQ.0) then
        If(x(j).GE.rnu)then
            drel(j)=-0.5*(ef**2)*(x(j)**0.5)*crel
        else
            drel(j)=-0.5*(ef**2)*(x(j)**2.5)*Z/(rnu**3)
        end if
    else
        drel(j)=0.0
    end if
    V(j)=V(j)+vrel
    If (V(j).LE.0.0) lp=j
C   Write(*,*) V(j),lp
1060 continue
    return
end
C   -----
C   subroutine ciclo1
C   SUBROUTINA DE CALCULO HACIA LA DERECHA
    double precision F(2001),R,ro,V(2001),x(2001)
    real*8 Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
    integer Z,l
    common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,V
    real*8 alfa,rc,ef,vrel,arel,brel,crel,drel(2001)
    common/darwin/ef,vrel,crel,drel,li
    norma=0
    do 1100 i=1,n
        F(i)=0
1100 continue

```

```

AA=0
BB=0
CC=0
c  CONDICIONES DE CONTORNO
F(n)=(1.0/dsqrt(x(n)))*dexp(-dsqrt(-2*Ener/R)*x(n))
Write(*,*) F(n)
F(n-1)=(1.0/dsqrt(x(n-1)))*dexp(-dsqrt(-2*Ener/R)*x(n-1))
Write(*,*) F(n-1)
do 1200 i=n,n-1,-1
write(*,*) i
devP=(F(n)-F(n-1))/(1.0/16.0)
Write(*,*) devP
V(i)=V(i)+drel(i)*devP
Write(*,*) V(i)
AA=(1-(h**2)*((V(i))/R)/12)*F(i)
Write(*,*) AA
If (i.ne.n-1) BB=AA
1200 continue
c  CALCULO HACIA LA DERECHA
do 1300 i=n-1,lp+1,-1
Write(*,*) i
devP=(F(i+1)-F(i))/(1.0/16.0)
V(i-1)=V(i-1)+drel(i-1)*devP
CC=2*AA-BB+(h**2)*((V(i))/R)*F(i)
F(i-1)=CC/(1-(h**2)*((V(i-1))/R)/12)
BB=AA
AA=CC
1300 continue
1310 do 1400 i=n,lp,-1
F(i)=F(i)/F(lp)
1400 continue
return
end
c  -----
c  subroutine ciclo2
c  SUBROUTINA DEL CALCULO HACIA LA IZQUIERDA
double precision F(2001),R,ro,V(2001),x(2001),ls
real*8 Hgg,d,pcr,Ze,h,e1,e2,e3,e4,Y1,Y2,Y3,Ener,DE,modulo
integer Z,l,delta
common ro,DE,x,Hgg,d,pcr,Z,Ze,l,F,Ener,lp,R,h,n,V,ls
real*8 norma,AA,BB,CC
real*8 alfa,rc,ef,vrel,arel,brel,crel,drel(2001),rt
common/darwin/ef,vrel,crel,drel,li
AA=0
BB=0
CC=0
c  CONDICIONES DE CONTORNO
c  CONDICIONES DE CONTORNO
li=1
2192 ro=-10.0 +(li-1)/16.0
F(li)=((1.0/Z)*dexp(ro))*((1+0.5)*1.0D-13
ro=ro+1.0/16.0
F(li+1)=((1.0/Z)*dexp(ro))*((1+0.5)*1.0D-13
do 2200 i=li,li+1
devP=(F(li+1)-F(li))/(1.0/16.0)
V(i)=V(i)+drel(i)*devP
AA=(1-(h**2)*((V(i))/R)/12)*F(i)
If (i.ne.2) BB=AA
2200 continue
c  CALCULO HACIA LA IZQUIERDA
do 2300 i=li+1,lp-1
Write(*,*) i
devP=(F(i)-F(i-1))/(1.0/16.0)
V(i-1)=V(i-1)+drel(i-1)*devP

```

```

      CC=2*AA-BB+(h**2)*((V(i))/R)*F(i)
      F(i+1)=CC/(1-(h**2)*((V(i+1))/R)/12)
      BB=AA
      AA=CC
2300  continue
      norma=F(lp)
      do 2400 i=1,lp
      F(i)=F(i)/norma
2400  continue
      return
      end

```

# APENDICE I.6

```

program Relpro.for
double precision Ener,A(1001),B(1001),momento,h,ro,p
real*8 alfa,rcorte,mmento2,mdip
character*20 fichero,archivo,respuesta
common A,B,h,n1,n2,IZ
write(*,*) 'Introducir la Z del tomo'
read(*,*) IZ
C.....
c Existe la posibilidad de introducir un momento dipolar modificado
c introduciendo datos sobre la polarizabilidad del core
C.....
    alfa=0.0
    Write(*,*) 'Va a considerarse un momento dipolar modificado?'
    read(*,*) respuesta
    If (respuesta.EQ.'n') goto 70
    Write(*,*) 'Introducir la polarizabilidad y el radio de corte'
    Read(*,*) alfa,rcorte
70  Write(5,*)
    Open(10,File='Talio.in',status='old')
    Open(7,File='Talio.pdt',status='new')
    1  Read(10,*) fichero,archivo
    if (fichero.eq.'fin') goto 2
    Open(8,File=fichero,status='old')
    Open(9,File=archivo,status='old')
    Read(8,*) Ener,n1,Hgg
    Read(9,*) Ener,n2,Hgg
    do 30 i=1,900
    A(i)=0
    B(i)=0
30  continue
    do 40 i=1,n1
    Read(8,*) A(i)
40  continue
    do 50 i=1,n2
    Read(9,*) B(i)
50  continue
    close(8)
    close(9)

h=1.0/16.0
call REDB
momento=0
mmento2=0
do 100 i=1,n1-2,2
ro=-10.0+((i-1)/16.0)
momento=momento+A(i)*B(i)*dexp(2.0*ro)
momento=momento+2*A(i+1)*B(i+1)*dexp(2.0*ro+1.0/8.0)
If (alfa.EQ.0.0) then
mmento2=momento
else
mdip=1-alfa*(dexp(2.0*ro)/(IZ**2)+(rcorte**2))**(-1.5)
mmento2=mmento2+A(i)*B(i)*dexp(2.0*ro)*mdip
mdip=1-alfa*(dexp(2.0*ro+1.0/8.0)/(IZ**2)+(rcorte**2))**(-1.5)
mmento2=mmento2+2*A(i+1)*B(i+1)*dexp(2.0*ro+1.0/8.0)*mdip
end if
100 continue
p=-20.0
momento=2*momento-A(1)*B(1)*dexp(n)

```

```

momento=momento+A(n1)*B(n1)*dexp(2.0*ro+1.0/8.0)
momento=momento*h/3.0
momento=(momento/(IZ**2))**2
If (alfa.EQ.0.0) then
mmento2=momento
else
mdip=1-alfa*(dexp(p)/(IZ**2)+(rcorte**2))**(-1.5)
mmento2=2*mmento2-A(1)*B(1)*dexp(p)*mdip
mdip=1-alfa*(dexp(2.0*ro+1.0/8.0)/(IZ**2)+(rcorte**2))**(-1.5)
mmento2=mmento2+A(n1)*B(n1)*dexp(2.0*ro+1.0/8.0)*mdip
mmento2=mmento2*h/3.0
mmento2=(mmento2/(IZ**2))**2
end if
Write(5,*) fichero,archivo
Write(5,*) momento,mmento2
Write(5,*)
Write(7,*) fichero,archivo
Write(7,*) momento,mmento2
Write(7,*)
goto 1
2 close(7)
close(10)
stop
end

subroutine REDB
double precision A(1001),B(1001),h,ro,p
common A,B,h,n1,n2,IZ
double precision h1,h2,suma1,suma2
h1=h
h2=h
suma1=0
suma2=0
IF (MOD(n1,2).EQ.0) n1=n1-1
IF (MOD(n2,2).EQ.0) n2=n2-1
do 1000 i=1,n1-1,2
ro=-10.0+((i-1)/16.0)
suma1=suma1+(A(i)**2)*dexp(ro)+2*(A(i+1)**2)*dexp(ro+1.0/16.0)
1000 continue
p=-10.0
suma1=((2*suma1-(A(1)**2)*dexp(p)+(A(n1)**2)*dexp(ro+1.0/16.0))
>*h1/3)/IZ
do 1010 i=1,n2-1,2
ro=-10.0+((i-1)/16.0)
suma2=suma2+(B(i)**2)*dexp(ro)+2*(B(i+1)**2)*dexp(ro+1.0/16.0)
1010 continue
p=-10.0
suma2=((2*suma2-(B(1)**2)*dexp(p)+(B(n2)**2)*dexp(ro+1.0/16.0))
>*h1/3)/IZ
do 1020 i=1,n1
A(i)=A(i)/dsqrt(suma1)
1020 continue
do 1030 i=1,n2
B(i)=B(i)/dsqrt(suma2)
1030 continue
if (n1.GE.n2) n1=n2
return
end

```